N° d'ordre : 422

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 6898

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Michel PERROT**

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
MAÎTRE ASSISTANT A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

---

**Analyse des profils d'absorption infrarouge et de diffusion Raman du chlorure d'hydrogène à l'état dissous.**

---

*Soutenue le 5 novembre 1973, devant la Commission d'Examen :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. A. PACAULT, | Membre Correspondant de l'Institut, Professeur ..... | *Président* |
| B. LEMANCEAU, | Professeur à l'Université de Bordeaux I | *Examinateurs.* |
| S. BRATOS, | Professeur à l'Université de Paris VI... | |
| J. LASCOMBE, | Professeur à l'Université de Bordeaux I | |

—1973—

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549625_0002

N° d'ordre : 422

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 6898

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Michel PERROT**

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
MAÎTRE ASSISTANT A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

---

**Analyse des profils d'absorption infrarouge et de diffusion Raman du chlorure d'hydrogène à l'état dissous.**

---

*Soutenue le 5 novembre 1973, devant la Commission d'Examen :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. A. PACAULT, | Membre Correspondant de l'Institut, Professeur ..... | *Président* |
| B. LEMANCEAU, | Professeur à l'Université de Bordeaux I | *Examinateurs* |
| S. BRATOS, | Professeur à l'Université de Paris VI... | |
| J. LASCOMBE, | Professeur à l'Université de Bordeaux I | |

—1973—

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

"KEID VO PATROED EN BREIZ-UHEL
HAG EN BREIZ-IZEL....."

Bien que commencé avant la création de la R. C. P. n° 242 relative à la Dynamique Moléculaire en Phase Liquide, ce travail y trouva tout naturellement sa place en 1971 et bénéficia dès lors de nombreux et fructueux contacts.

Je désire avant tout exprimer ma très profonde reconnaissance à Monsieur LASCOMBE, Professeur à l'Université de Bordeaux I, et responsable de cette R. C. P. En effet, il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et a assuré personnellement la direction de ce travail. J'ai constamment bénéficié de ses encouragements, de ses conseils et de son exemple.

Je sais gré à Monsieur le Professeur PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Qu'il soit également remercié de m'avoir permis d'effectuer certaines mesures au Centre de Recherches Paul Pascal dont il assure la direction.

Je remercie Monsieur BRATOS, Professeur à l'Université de Paris VI, Directeur du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, d'avoir suivi avec intérêt la progression de ces travaux. Je lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Que Monsieur LEMANCEAU, Professeur à l'Université de Bordeaux I, qui me fait l'honneur de venir juger mon travail, trouve ici les profonds remerciements d'un de ses anciens élèves.

Cette étude n'a été possible que grâce à l'étroite collaboration des membres du laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et plus particulièrement à celle de Messieurs MARTIN, CORNUT, CAVAGNAT et DALEAU qui ont dessiné et réalisé le matériel nécessaire à un grand nombre de mes mesures.

Enfin qu'il me soit permis ici de rappeler l'amitié née du travail en commun au sein du groupe des "Cactus" avec P. B. CALOINE, J. C. LEICKNAM et Y. GUISSANI.

Que ceux dont je viens de citer les noms sachent que je ne l'ai pas uniquement fait pour maintenir la tradition . . .

La physique de l'état liquide est particulièrement complexe. En effet, il règne dans les liquides un désordre qui n'est pas aussi complet que dans les gaz, sans que toutefois l'ordre y soit celui des solides. Cet état liquide nécessite deux directions d'étude : l'une qui vise une description statique conduira aux fonctions de distribution des molécules et l'autre, dynamique, à l'analyse des mouvements moléculaires.

L'étude statique repose sur les méthodes de diffraction et l'étude dynamique peut être entreprise par résonance magnétique nucléaire, diffusion de neutrons lents, spectroscopie infrarouge, diffusion Rayleigh et Raman. Certaines de ces méthodes, comme la résonance magnétique nucléaire, donnent des renseignements globaux tels que les temps de corrélation orientationnels mais ne permettent pas de déterminer les fonctions de corrélation caractérisant les mouvements monomoléculaires ; d'autres, comme la diffusion Rayleigh, donnent des informations concernant les mouvements collectifs. L'intérêt particulier des spectroscopies infrarouge et Raman est la possibilité d'atteindre, d'une façon détaillée, certains aspects de la dynamique d'une molécule au sein du liquide.

Gordon et Bratos ont établi leurs théories des profils spectraux infrarouge et Raman en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, introduit par Kubo, qui permet de relier la densité spectrale d'absorption à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des moments de transition. La théorie de Bratos semble actuellement la plus élaborée car elle tient compte à la fois des fluctuations des états orientationnels et vibrationnels et propose en outre une méthode permettant la séparation de ces deux contributions. Néanmoins,

cette théorie repose évidemment sur un ensemble d'hypothèses qui restreignent peut-être son application.

Bien que les récents progrès technologiques, accomplis tant en spectroscopie infrarouge de basses fréquences qu'en spectroscopie Raman à laser, rendent maintenant possible la détermination précise des profils expérimentaux dans un large domaine de fréquences, aucune étude permettant de confronter un grand ensemble de résultats significatifs aux conclusions théoriques n'a été entreprise. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier un ensemble aussi complet que possible de profils spectraux infrarouge et Raman afin de tester la validité de la théorie proposée, de mettre en lumière ses limites d'application, de tenter de séparer expérimentalement dans ces profils les contributions vibrationnelles et rotationnelles et enfin d'essayer de déterminer certains paramètres caractéristiques de la dynamique moléculaire.

Pour cela nous avons choisi la molécule diatomique de chlorure d'hydrogène et nous l'avons étudiée dans quelques solvants la perturbant différemment. Nous avons enregistré pour chaque solution le spectre infrarouge correspondant aux transitions vibrationnelles $v=0 \rightarrow v=0$, $v = 0 \longrightarrow v = 1$, $v = 0 \longrightarrow v = 2$ et $v = 0 \longrightarrow v = 3$, ainsi que le spectre de diffusion Raman associé à la transition $v = 0 \longrightarrow v = 1$.

Nous présenterons dans ce mémoire tout d'abord les théories reliant les profils spectraux infrarouge et Raman aux mouvements moléculaires d'une molécule diatomique, puis nous discuterons de l'obtention de données expérimentales précises pour les diverses régions spectrales. Ensuite, après avoir présenté l'ensemble de nos résultats pour les différents solvants utilisés, nous les analyserons à la lumière des données théoriques précédemment rappelées.

# PREMIER CHAPITRE

## RAPPELS THEORIQUES CONCERNANT LES PROFILS INFRAROUGE ET RAMAN D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE EN SOLUTION

A l'état gazeux, une molécule peut effectuer des mouvements vibrationnels liés à ses degrés de liberté internes et des mouvements rotationnels et translationnels mettant en jeu ses degrés de liberté externes. Les mouvements vibrationnels et rotationnels ne sont pas totalement indépendants car l'énergie cinétique de rotation dépend des coordonnées de vibration. La dynamique rotationnelle et vibrationnelle se traduit, en spectroscopie d'absorption infrarouge et en spectroscopie de diffusion Raman, par un spectre de rotation pure et par des bandes de vibration-rotation associées à chaque transition vibrationnelle ; toutes ces bandes sont constituées d'un ensemble de raies. Les mouvements translationnels sont, par contre, inactifs. En assimilant, en première approximation, chaque raie à une fonction delta, il est relativement aisé, au moins dans certains cas simples, de prévoir ces spectres. On utilise habituellement

le formalisme de Schrödinger de la mécanique quantique pour calculer les niveaux d'énergie et les probabilités de transition, ainsi que la mécanique statistique pour déterminer la population de chaque état (1).

A l'état dissous, tous les degrés de liberté du soluté sont perturbés par suite des interactions moléculaires et de leurs fluctuations. Certaines transitions interdites peuvent devenir actives, en particulier entre des états translationnels et, surtout, tous les niveaux d'énergie sont élargis. Il en résulte, dans la plupart des cas, une disparition de la structure fine des bandes de rotation et de vibration-rotation.

Il est commode, pour discuter le profil des bandes observées dans ce cas, d'introduire le formalisme d'Heisenberg de la mécanique quantique dans lequel les opérateurs, associés à l'absorption et à la diffusion, dépendent du temps. Ainsi, Kubo (2) et Gordon (3) ont montré que les profils spectraux sont reliés aux fonctions de corrélation temporelles de l'opérateur moment dipolaire et de l'opérateur polarisabilité. Plus récemment, en reprenant ces théories, Bratos et coll. (4, 5) ont tenté, comme nous allons le voir, de séparer les contributions des fluctuations vibrationnelles et orientationnelles aux profils de vibration-rotation.

## I. 1 - SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE VIBRATION-ROTATION

A la suite de Gordon, on peut définir une intensité d'absorption (ou densité spectrale)

$$I(\omega) = \frac{3 \hbar c (4\pi \varepsilon_0) \kappa(\omega)}{4 \pi^2 \omega \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]}$$

où $\kappa(\omega)$ est le coefficient d'absorption (ou section de capture moléculaire) qui apparaît dans la loi de Beer-Lambert et $\omega$ la pulsation. Les autres symboles ont leur signification habituelle et le terme $4\pi \varepsilon_0$ intervient dans le système MKSA. Notons que pour les bandes d'absorption situées dans le moyen ou le proche infrarouge $I(\omega)$ est pratiquement proportionnel à $\kappa(\omega)$ (voir appendice).

Gordon a alors montré que, quelles que soient les causes des fluctuations, la densité spectrale $I(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'opérateur moment dipolaire $\vec{m}(t)$.

avec $\vec{m}(t) = \exp(iHt/\hbar)\ \vec{m}(o) \exp(-iHt/\hbar)$

où H est l'hamiltonien du système.

Donc

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{m}(o)\, \vec{m}(t) \rangle \exp(-i\omega t)\, dt$$

les crochets représentant une moyenne sur tous les degrés de liberté.

Soit encore, en prenant la transformée inverse :

$$G(t) = \langle \vec{m}(o)\, \vec{m}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) \exp(i\omega t)\, d\omega$$

Cette relation tout à fait générale peut être appliquée au profil d'une bande d'absorption correspondant, par exemple, à une transition $v=i \rightarrow v=j$ (v étant le nombre quantique de vibration) entre deux états vibrationnels d'une molécule diatomique. L'opérateur moment dipolaire à prendre en considération est alors le moment de transition vibrationnel entre les deux états considérés.

Bratos et coll. ont alors essayé de séparer la fonction de corrélation $G(t)$ associée à une bande de vibration-rotation d'une molécule diatomique, en deux termes correspondant aux contributions des fluctuations vibrationnelles et rotationnelles. Pour cela ils ont fait les hypothèses suivantes :

- La molécule de soluté, diatomique et polaire, exécute, en solution diluée, des vibrations modulées par un potentiel stochastique dû au solvant et se réoriente de façon aléatoire.

- On peut négliger la variation temporelle du moment dipolaire induit pouvant exister en solution, ainsi que le couplage entre les mouvements de vibration et de rotation.

Alors la fonction de corrélation du moment dipolaire G (t) se met sous la forme :

$$G(t) = \langle \vec{m}(o)\, \vec{m}(t) \rangle$$

$$G(t) = \langle M(o)\, M(t) \rangle \quad \langle \vec{u}(o)\, \vec{u}(t) \rangle$$

$$G(t) = G'_V(t).\, G_R(t)$$

C'est donc un produit de deux termes, l'un $G'_V(t)$ correspondant aux fluctuations vibrationnelles, l'autre $G_R(t)$ aux fluctuations orientationnelles. En effet, $\vec{u}$ (t) est le vecteur unitaire porté par le vecteur moment dipolaire $\vec{m}$ (t) et M(t) est son amplitude. Le spectre infrarouge est donc le produit de convolution d'un profil vibrationnel $I_V(\omega)$ par un profil orientationnel $I_R(\omega)$ :

$$I(\omega) = I_V(\omega) * I_R(\omega)$$

En prenant comme origine des fréquences $\omega_o$, fréquence moyenne des transitions vibrationnelles des molécules perturbées, et en normalisant, on peut définir la fonction de corrélation vibrationnelle :

$$G_V(t) = \frac{G'_V(t)}{G'_V(o)} \exp(-i\, \omega_o\, t)$$

Alors, la transformée de Fourier, calculée à partir de $\omega_o$, d'un spectre infrarouge normalisé, est donnée par :

$$\int_{\text{bande}} \hat{I}(\omega) \exp\left[ i\, (\omega - \omega_o) t \right] d\omega = G_V(t).\, G_R(t)$$

avec $\hat{I}(\omega) = \dfrac{I(\omega)}{\int_{\text{bande}} I(\omega)\, d\omega}$ profil normalisé par la surface.

## I. 2 - SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN

En définissant une intensité diffusée :

$$I(\omega) = \frac{4\pi\varepsilon_0 c^4}{\omega^4} \frac{\partial^2\sigma(\omega)}{\partial\Omega\,\partial\omega} \qquad \text{où} \quad \frac{\partial^2\sigma(\omega)}{\partial\Omega\,\partial\omega}$$

est la section de diffusion moléculaire par unité de pulsation et unité d'angle solide, Gordon a montré que le profil d'une bande de diffusion de vibration-rotation est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du tenseur de polarisabilité associé à la transition vibrationnelle considérée.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\vec{\varepsilon}^{I} . \vec{\vec{\alpha}}(o) . \vec{\varepsilon}^{D}) . (\vec{\varepsilon}^{I} . \vec{\vec{\alpha}}(t) . \vec{\varepsilon}^{D}) \rangle \exp(-i\omega t)\, dt$$

soit $I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) \exp(-i\omega t)\, dt$

$C(t)$ est la fonction de corrélation du tenseur de polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}$ de la molécule, $\vec{\varepsilon}^{I}$ et $\vec{\varepsilon}^{D}$ les vecteurs unitaires portés respectivement par les vecteurs champ électrique du rayonnement incident et du rayonnement diffusé. Cette fonction dépend donc de la géométrie du montage expérimental. En adoptant le montage habituel dans lequel les directions de propagation de la lumière incidente et de la lumière émise sont orthogonales, deux cas sont envisagés (fig. 1) :

- Si on éclaire l'échantillon avec une lumière polarisée dont le champ électrique est perpendiculaire au plan formé par la direction de la lumière incidente et la direction d'observation et si on recueille la lumière émise ayant le vecteur champ électrique parallèle au précédent (géométrie parallèle) alors l'intensité diffusée est $I_{VV}$ ;

- Si par contre, on recueille la lumière émise telle que le vecteur champ électrique est perpendiculaire au vecteur champ électrique de la lumière incidente (géométrie perpendiculaire), l'intensité diffusée sera alors $I_{VH}$, $I_{HV}$ ou $I_{HH}$ selon le montage choisi. Pour un liquide isotrope, on montre que :

$$I_{VH} = I_{HV} = I_{HH}$$

et que ces diverses intensités s'expriment de la façon suivante :

$$I_{VV}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \langle \bar{\alpha}(o) . \bar{\alpha}(t) \rangle + \frac{4}{45} \left\langle \frac{3}{2} \text{ Trace } \vec{\vec{\beta}}(o) \vec{\vec{\beta}}(t) \right\rangle \right] \exp(-i\omega t) dt$$

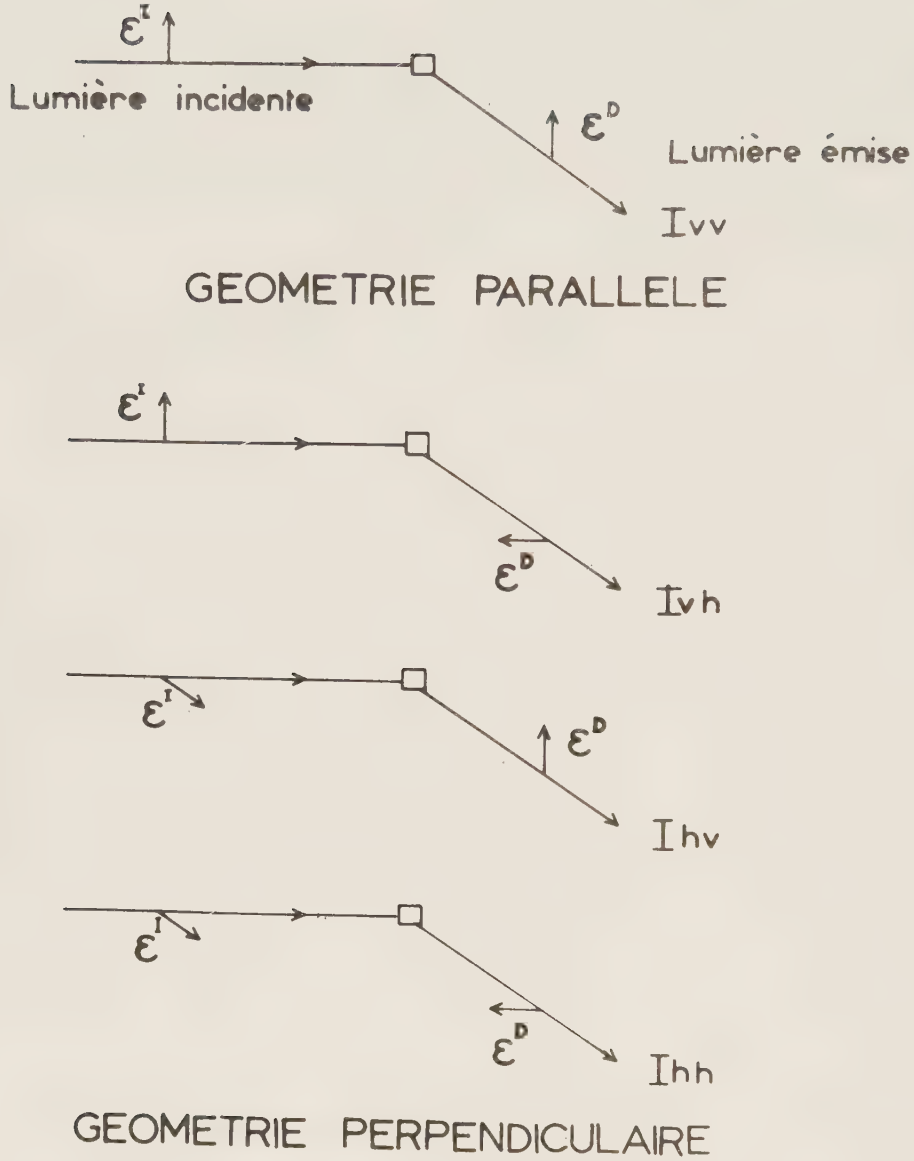



Fig. 1 - Géométrie des montages expérimentaux permettant d'obtenir les spectres de diffusion Raman.

$$\text{et } I_{HH}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{15} \left\langle \frac{3}{2} \text{ Trace } \vec{\vec{\beta}}(o)\, \vec{\vec{\beta}}(t) \right\rangle \exp(-i\omega t)\, dt$$

où $\vec{\vec{\beta}} = \vec{\vec{\alpha}} - \bar{\alpha}\vec{\vec{U}}$ est le tenseur sans trace de polarisabilité

$\vec{\vec{U}}$ est la matrice unité, $\bar{\alpha} = \frac{\text{Trace } \vec{\vec{\alpha}}}{3} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$

$\text{Trace } \vec{\vec{\beta}}^2 = \frac{2}{3}\ \delta^2$ $\quad \delta^2$ étant l'anisotropie de polarisabilité.

$$\text{donc } \delta^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\right]$$

On définit alors les spectres Raman isotrope et anisotrope par :

$$I_{\text{isotrope}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \bar{\alpha}(o).\bar{\alpha}(t) \rangle \exp(-i\omega t)\, dt$$

$$\text{et } I_{\text{anisotrope}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{15} \left\langle \frac{3}{2} \text{ Trace } \vec{\vec{\beta}}(o)\, \vec{\vec{\beta}}(t) \right\rangle \exp(-i\omega t)\, dt$$

ce qui conduit à :

$$I_{\text{isotrope}}(\omega) = I_{VV} - \frac{4}{3} I_{HH}$$

$$I_{\text{anisotrope}}(\omega) = I_{HH}$$

En reprenant l'ensemble des hypothèses présentées au premier paragraphe, Bratos et Maréchal (5) montrent que la fonction de corrélation $C'_V(t) = \langle \bar{\alpha}(o).\bar{\alpha}(t) \rangle$ ne dépend que des fluctuations vibrationnelles et que le terme $\left\langle \frac{3}{2} \text{ Trace } \vec{\vec{\beta}}(o)\, \vec{\vec{\beta}}(t) \right\rangle$ peut se décomposer en un produit de deux termes, l'un $G_{2R}(t)$ correspondant aux fluctuations orientationnelles et l'autre $kC'_V(t)$ proportionnel à $\langle \bar{\alpha}(o).\bar{\alpha}(t) \rangle$, correspondant aux fluctuations vibrationnelles.

En passant aux transformées inverses, nous avons alors :

$$C'_V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{isotrope}}(\omega) \exp(i\omega t)\, d\omega$$

et $$k C'_V(t) . G_{2R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{anisotrope}(\omega) \exp(i \omega t) \, d\omega$$

La fonction de corrélation angulaire $G_{2R}(t)$ est la moyenne du deuxième polynome de Legendre de $(\vec{u}(o).\vec{u}(t))$ :

$$G_{2R}(t) = \langle P_2 [\vec{u}(o).\vec{u}(t)] \rangle = \langle \frac{3}{2} (\vec{u}(o).\vec{u}(t))^2 - \frac{1}{2} \rangle$$

En prenant pour origine des fréquences $\omega_o$ fréquence moyenne des transitions des molécules perturbées par le solvant, et en normalisant, on peut écrire :

$$C_V(t) = \frac{C'_V(t)}{C'_V(o)} \exp(-i \omega_o t)$$

Dans l'hypothèse de l'absence de moment induit et de polarisabilité induite à l'état dissous, Bratos et coll. ont montré que la fonction de corrélation du moment dipolaire a la même variation temporelle que celle de $\bar{\alpha}$. donc que $C_V(t)$ est identique à $G_V(t)$ fonction de corrélation vibrationnelle infrarouge (6).

$$C_V(t) = G_V(t) = \int_{bande} \hat{I}_{isotrope}(\omega) \exp[i (\omega - \omega_o) t] \, d\omega$$

et $$G_V(t) . G_{2R}(t) = \int_{bande} \hat{I}_{anisotrope}(\omega) \exp[i (\omega - \omega_o) t] \, d\omega$$

où $$\hat{I}(\omega) = \frac{I(\omega)}{\int_{bande} I(\omega) \, d\omega}$$

Ainsi, la spectroscopie Raman permet d'obtenir une double information :

- Le spectre isotrope qui n'est sensible qu'aux fluctuations vibrationnelles et n'a pas d'équivalent en infrarouge.

- Le spectre anisotrope qui dépend à la fois des réorientations et des fluctuations vibrationnelles des molécules.

## I. 3 - CONSEQUENCES DE CETTE THEORIE. SEPARATION EXPERIMENTALE DES CONTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES ET ORIENTATIONNELLES.

Les résultats que l'on vient de donner montrent que pour une transition vibrationnelle :

1) Le spectre Raman isotrope donne directement le profil vibrationnel associé à cette transition et la fonction de corrélation $G_V(t)$ ;

2) Par déconvolution du spectre Raman anisotrope, par le profil isotrope, on peut obtenir le profil Raman orientationnel et la fonction de corrélation $G_{2R}(t)$ ;

3) Par déconvolution du profil infrarouge par le profil Raman isotrope associé à la même transition, on doit obtenir le profil infrarouge de rotation et la fonction de corrélation $G_R(t)$. Cette fonction est, en principe, celle que l'on peut directement calculer à partir des profils spectraux associés aux transitions de rotation pure situées dans le lointain infrarouge ou dans les microondes.

En outre, quelques propriétés nouvelles peuvent être dégagées si l'on fait une hypothèse supplémentaire sur l'origine de la fonction $G_V(t)$. Plusieurs phénomènes peuvent en effet intervenir pour rendre compte des fluctuations vibrationnelles. D'une part, il y a relaxation de l'énergie vibrationnelle par passage d'un niveau excité aux niveaux inférieurs, comme l'a envisagé Morawitz (7) ; et, d'autre part, il y a fluctuation au cours du temps de l'environnement des molécules de soluté dans le solvant, ce qui entraîne une variation de la fréquence de la transition vibrationnelle. Bratos suppose que seul le temps de corrélation associé au second phénomène est suffisamment court pour jouer un rôle important sur les profils spectraux. Récemment, Laubereau a mesuré directement, pour des liquides purs, les temps correspondants aux deux processus et a effectivement observé que c'est le temps de relaxation de l'énergie vibrationnelle qui est le plus lent (8).

Si on admet alors que la fonction $G_V(t)$ est essentiellement déterminée par la variation des fréquences de vibration des molécules de soluté , au cours du temps, par suite de la modification de leur environnement, le calcul de cette fonction conduit à un résultat simple si on introduit une nouvelle hypothèse sur la vitesse de modulation de ces fréquences de vibration. Par exemple, si la moyenne quadratique des pulsations de vibration

$$\Delta = \sqrt{\langle \omega_V^2 (o) \rangle}$$

est beaucoup plus grande que l'inverse du temps de corrélation

$$\tau = \frac{1}{\Delta^2} \int \langle \omega(o).\ \omega(t) \rangle dt$$

caractérisant les fluctuations de ces pulsations $\omega_v$ , il y a alors modulation lente (6, 9), et la fonction $G_V(t)$ est simplement la fonction caractéristique de la distribution des fréquences de vibration.

Une justification expérimentale de cette hypothèse de modulation lente des pulsations de vibration peut être apportée par le dédoublement de la bande de vibration du bromure d'hydrogène en solution dans un mélange binaire (10). En effet dans ces conditions, on observe deux bandes : l'une pour HBr voisin de $CCl_4$, l'autre pour HBr voisin de $CS_2$.

Dans cette hypothèse, on peut prévoir l'évolution des profils lorsqu'on passe de la transition fondamentale aux transitions harmoniques, ou lorsqu'on passe d'un soluté à son homologue deutérié. En effet, dans l'hypothèse harmonique, on montre à la suite de Buckingham (11) que la distribution des fréquences de vibration correspondant à la transition $0 \rightarrow v$ se déduit de la distribution des fréquences fondamentales en remplaçant la variable $\omega$ par $\frac{\omega}{v}$ . Il vient alors :

$$G_{V\ 0\rightarrow v}(t) = G_{V\ 0\rightarrow 1}(v.\ t)$$

d'où l'on tire que la fonction de corrélation totale est :

$$G_{0\rightarrow v}(t) = G_{0\rightarrow 1}(t) \quad \frac{G_{V\ 0\rightarrow 1}(v.\ t)}{G_{V\ 0\rightarrow 1}(t)}$$

puisque $G_R(t)$ est indépendante du nombre quantique de vibration.

Pour ce qui est des effets isotopiques, on montre de la même manière que :

$$G_{V\ 0\rightarrow v}(t)_{XD} = G_{V\ 0\rightarrow v}\left(\frac{t}{\sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}}}\right)_{XH}$$

où $\mu_D$ et $\mu_H$ sont respectivement les masses réduites des vibrateurs XH et XD.

On peut donc aisément déduire le profil Raman isotrope d'une molécule XD connaissant le profil Raman isotrope de la molécule XH. Par contre, bien que $G_R(t)$ et $G_{2R}(t)$ présentent également un effet isotopique, celui-ci est beaucoup moins

facile à prévoir et on ne peut plus alors calculer immédiatement les spectres infrarouge et les spectres Raman anisotrope de la molécule lourde à partir de ceux de la molécule légère.

# DEUXIEME CHAPITRE

## PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons présenter et discuter ici l'intérêt du système choisi et l'ensemble des conditions expérimentales que nous avons adopté pour obtenir des profils spectraux permettant de tester la théorie que nous venons de rappeler.

## II. 1 - INTERETS DES SOLUTIONS DE HCl POUR TESTER LES RESULTATS THEORIQUES.

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi les solutions de chlorure d'hydrogène dans divers solvants organiques. En effet, le chlorure d'hydrogène est une molécule diatomique polaire, ses spectres infrarouge et Raman associés à la transition vibrationnelle fondamentale sont relativement intenses et sont situés dans une région où de nombreux solvants sont transparents ; on peut donc envisager des études de solutions diluées. Enfin, cette molécule a un faible moment d'inertie et peut donner lieu à des interactions assez fortes avec les solvants ; on peut donc prévoir des profils influencés à la fois par les fluctuations orientationnelles et vibrationnelles.

Compte tenu des conclusions théoriques que nous venons de discuter, notre travail expérimental a consisté à étudier et à comparer les profils des bandes de vibration-rotation du chlorure d'hydrogène en solution et à l'état liquide, correspondant à la transition vibrationnelle $0 \rightarrow 1$ observée en diffusion Raman et aux transitions vibrationnelles $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ associées à l'absorption du rayonnement infrarouge. Ces spectres ont été enregistrés à diverses températures et dans plusieurs solvants perturbant de façon différente la dynamique moléculaire de ce composé.

En outre, chaque fois que cela fut possible, on a enregistré les profils d'absorption de HCl en solution, dans la région du lointain infrarouge où l'on observe, à l'état gazeux, le spectre de rotation pure. Dans quelques cas, on a également étudié au moyen des différentes spectroscopies, les profils du chlorure de deutérium dans les mêmes solvants afin d'établir certaines comparaisons.

## II. 2 - LES PRODUITS UTILISES

Le chlorure d'hydrogène est un produit Matheson d'une pureté supérieure à 99, 0 %. Le chlorure de deutérium nécessaire pour effectuer certaines manipulations a été préparé au laboratoire par réaction du chlorure de benzoyle avec l'eau lourde à 50° C. Après une purge complète de l'air contenu dans l'appareillage, le DCl formé est recueilli par piégeage à l'azote liquide et une série de distillations fractionnées sous vide permet d'éliminer l'eau et le chlorure de benzoyle en excès.

L'impureté résiduelle est HCl dont la quantité est inférieure à 10 %.

Les solvants utilisés sont des produits commerciaux sous leur forme la plus pure, redistillés directement avant utilisation dans les cuves d'absorption ou de diffusion. Leur origine est diverse :

- hexafluorure de soufre ($SF_6$) des Usines Chimiques de Pierrelate ;
- composés perfluorés FC 75 et Fréon 113* Minnesota ;
- tétrachlorure de carbone ($C Cl_4$), chlorure de méthylène ($CH_2 Cl_2$) et chloroforme ($CHCl_3$) de Prolabo en qualité "RP ou Normapur" ;
- dioxyde de soufre ($SO_2$) de Baker en qualité "anhydrous" ;
- azote gazeux de l'Air liquide en qualité "R".

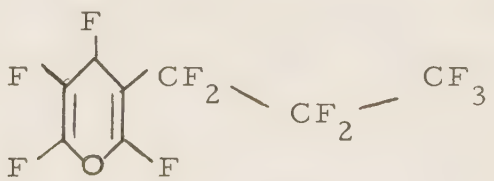
## II. 3 - DESCRIPTION DES CUVES ET PREPARATION DES SOLUTIONS

Pour obtenir les spectres dans le moyen et le proche infrarouge, nous avons utilisé, soit des cuves en verre de 1 à 10 cm d'épaisseur, soit des cuves en nickel pouvant supporter des pressions allant jusqu'à 100 atmosphères et dont l'épaisseur varie de quelques microns à 5 cm ; ces dernières sont de conception analogue à la cellule décrite dans la référence 12. Les faces sont en fluorure de calcium car ce matériau présente, à la fois, une bonne transparence dans les domaines spectraux qui nous intéressent et des propriétés mécaniques lui permettant de supporter les pressions utilisées.

Pour le lointain infrarouge nous avons travaillé avec des cuves étanches en nickel de 3 et 4 millimètres d'épaisseur montées avec des faces de

---

* Le FC75 est le nom commercial d'un mélange d'isomères du perfluoro - n - propylpyrane



et le Fréon 113 est le trichloro 112 trifluoro 122 éthane $CCl_2F - CF_2Cl$.

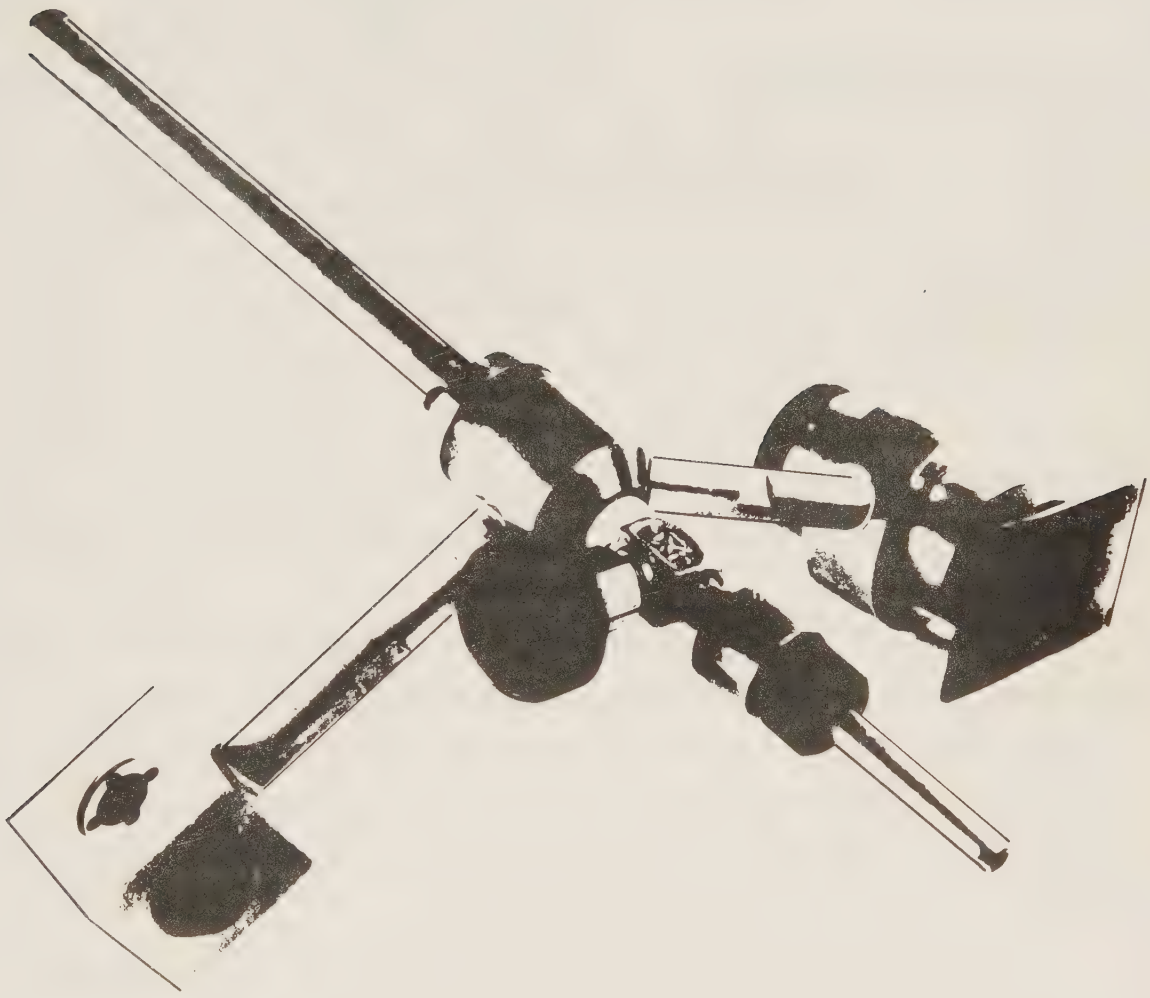


Fig. 2 - Montage des cuves d'absorption et de diffusion permettant l'étude infrarouge et Raman de la même solution.

cisparène α (polyéthylène de haute cristallinité dont la transparence est bonne entre 10 et 400 $cm^{-1}$).

Pour la spectrométrie Raman, la cuve qui possède quatre faces en corindon taillées perpendiculairement à l'axe de symétrie cristallin, est décrite dans la référence 13. Afin d'être certain d'étudier exactement la même solution en infrarouge et en Raman, nous avons relié, quand cela était possible, les deux cuves appropriées au même réservoir selon le montage représenté sur la figure 2.

Les solutions sont préparées soit directement par barbottage du gaz dans le solvant, réalisé à l'intérieur d'une boîte sèche, soit par condensation, à la température de l'azote liquide, de volumes connus de soluté et de solvant dans le réservoir relié aux cuves, en utilisant une rampe à vide. Ce dispositif permet d'obtenir, en ramenant le piège à la température ordinaire, des solutions sous pression et même de remplir les cuves de HCl liquide.

Un certain nombre de manipulations, comme les effets de pression ou de température, a nécessité un appareillage particulier. Pour faire les spectres de diffusion Raman de HCl gazeux perturbé par de l'azote sous pression, nous avons travaillé avec une cuve, réalisée au laboratoire, pouvant supporter des pressions de 3 kilobars (14).

Pour obtenir des spectres Raman à basse température, nous avons utilisé un cryostat Coderg, la température désirée étant obtenue en réglant le débit d'une circulation d'azote gazeux pompé dans un réservoir d'azote liquide. L'échantillon est contenu dans un tube en verre cylindrique ( Ø intérieur 3 mm, Ø extérieur 6 mm) scellé. La température est déterminée par un thermocouple cuivre constantant avec référence à l'azote liquide.

Pour enregistrer des spectres infrarouges, à basse température nous avons employé une cuve, construite au laboratoire, qui fonctionne sur le même principe que le cryostat Raman(15). Le corps de cette cuve est en inox et entouré d'un serpentin de cuivre dans lequel circule l'azote. Les faces sont en corindon ou en fluorure de calcium. L'étanchéité est assurée par des joints d'indium et des rondelles "Belleville" appliquées sur les faces par un écrou serré à l'aide d'une clef dynamométrique. Cette cuve est reliée à un réservoir analogue à celui déjà décrit pour les mesures à température ordinaire et elle est remplie de la même façon. La température du corps de la cuve est donnée par un thermocouple

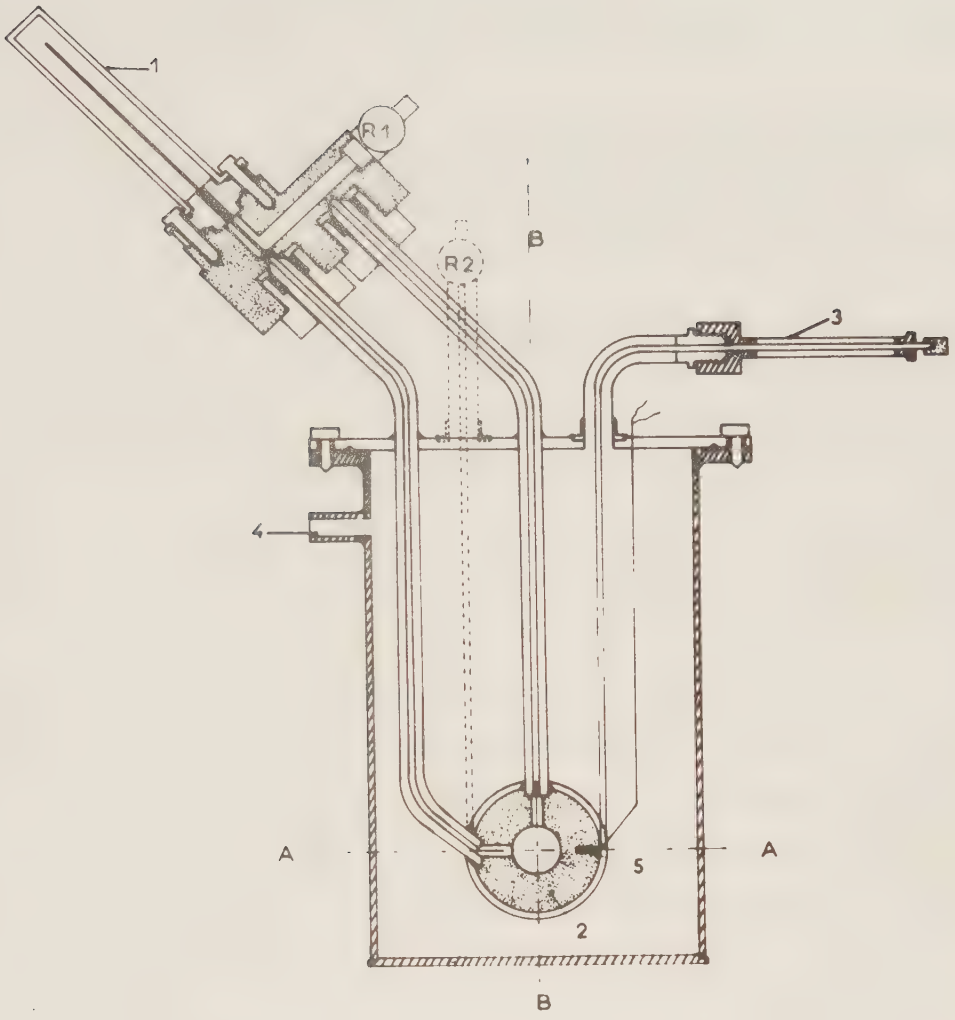



Fig. 3 - Plan de la cuve permettant l'étude infrarouge d'échantillons sous pressions inférieures à 100 atmosphères pour des températures allant jusqu'à -180°C.

1 - Réservoir permettant le remplissage par piégeage à basse température ;
2 - Corps de la cuve ;
3 - Canne de pompage de l'azote liquide ;
4 - Orifice permettant de faire le vide dans l'enceinte extérieure ;
5 - Prise du thermocouple ;
R1 - Robinet pour le remplissage de la cuve ;
R2 - Robinet pour la circulation d'azote servant à refroidir la cuve.

"thermocoax Philips Chromel-Alumel". Afin d'éviter la condensation de l'eau atmosphérique sur les faces, cette cuve est placée dans un pot en inox possédant deux faces identiques et dans lequel le vide est fait avant de diminuer la température, (fig. 3).

## II. 4 - CARACTERISTIQUES DES SPECTROMETRES

Pour les basses fréquences nous avons enregistré les spectres de gaz et des solutions avec deux spectromètres travaillant sous vide. Un interféromètre RIIC FS720, de type Michelson couplé avec un analyseur analogique FTC 100, nous a permis d'obtenir rapidement la position du maximum et l'allure des bandes, et un spectromètre Cameca simple faisceau utilisant une série de réseaux permettant l'étude de la gamme spectrale 20-200 $cm^{-1}$, a rendu possible une meilleure précision des profils et une détermination des coefficients d'extinction molaire dans quelques cas. Dans cette région, la largeur spectrale est de l'ordre du $cm^{-1}$.

En infrarouge moyen, nous avons employé des spectromètres P. E. 421, 521 et 180 double faisceaux avec une largeur spectrale de fente de 1, 5 $cm^{-1}$. Pour la région des harmoniques, nous avons travaillé avec un appareil Cary 14 RI possédant un réseau de 600 traits par millimètre miroitant à 0, 75 $\mu$ dont la résolution est voisine de 2 $cm^{-1}$. Cet appareil permet en outre d'étudier des solutions de faible concentration grâce à son expanseur d'échelle qui multiplie par dix les densités optiques.

En diffusion Raman, nous avons utilisé un spectromètre Coderg PHO possédant deux monochromateurs de type Ebert-Fastie avec deux réseaux montés en série de 1800 traits par millimètre miroitant à 0, 55 $\mu$. La lumière excitatrice est la raie 4880 Å d'un laser Spectra Physics à Argon ionisé dont la puissance peut atteindre 2 watts. La largeur spectrale de fente utilisée est de 1 $cm^{-1}$ sauf dans quelques cas (précisés sur les figures) où elle atteint 2 et même 4 $cm^{-1}$. Les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé sont orthogonales ; le profil de diffusion Raman I ($\nu$) est obtenu en excitant l'échantillon par un rayonnement laser dont le champ électrique est perpendiculaire à la direction d'observation et en recueillant les deux composantes de la lumière diffusée. Une lame quart d'onde circularise ces deux composantes qui sont ainsi également transmises par le monochromateur. Le profil i ($\nu$) est observé en faisant tourner de 90°, grâce à une lame demi-onde, le plan de polarisation de la lumière incidente.

Dans ces conditions :

$I(\nu) = I_{VV} + I_{VH}$ et $i(\nu) = 2\, I_{VH}$

ce qui conduit à :

$$I_{isotrope} = I(\nu) - \frac{7}{6} i(\nu) \quad \text{et} \quad I_{anisotrope} = \frac{1}{2} i(\nu)$$

Dans le cas de HCl en solution, $i(\nu)$ est beaucoup plus faible que $I(\nu)$, le facteur de dépolarisation étant voisin de 0,20 ; il en résulte que la composante de diffusion $I_{isotrope}$ est quasi-identique au profil $I(\nu)$ observé.

A l'exception du cas de HCl en solution dans $SF_6$ dont nous discuterons plus tard, les bandes d'absorption infrarouge et de diffusion anisotrope Raman de HCl en solution ou de HCl liquide ne présentent pas de structure fine et s'étendent sur 600 $cm^{-1}$ environ. Les largeurs spectrales de fente utilisées (de 1 à 2 $cm^{-1}$) sont donc beaucoup plus petites que la largeur des bandes et l'effet d'appareil sur les profils peut donc être négligé. Ce ne sera pas toujours le cas pour les bandes isotropes Raman qui sont beaucoup plus étroites. Au cours de la discussion des résultats, nous tenterons d'évaluer l'effet de la fonction d'appareil lorsque cela sera nécessaire.

## II. 5 - CHOIX DES CONCENTRATIONS

Tous les profils que nous avons étudiés évoluent beaucoup en fonction de la concentration des solutions par suite de la tendance à l'autoassociation que présente HCl. Cette autoassociation est d'autant plus forte que le solvant est moins perturbateur et que la température est plus basse. Notre analyse nécessitant des spectres correspondant aux molécules de soluté uniquement en interaction avec le solvant, nous avons été amenés à suivre l'évolution des différents profils en fonction de la concentration des solutions.

A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 4 les résultats obtenus dans $SF_6$ liquide (solvant le moins perturbateur que nous ayons utilisé donc permettant l'autoassociation la plus aisée) pour des concentrations variant de 0,025 mole par mole à 1 mole par mole. On observe que l'effet de l'autoassociation se manifeste, dans ce solvant, à partir d'environ 0,1 mole par mole ; il entraîne

EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LES PROFILS DE $HCl/SF_6$

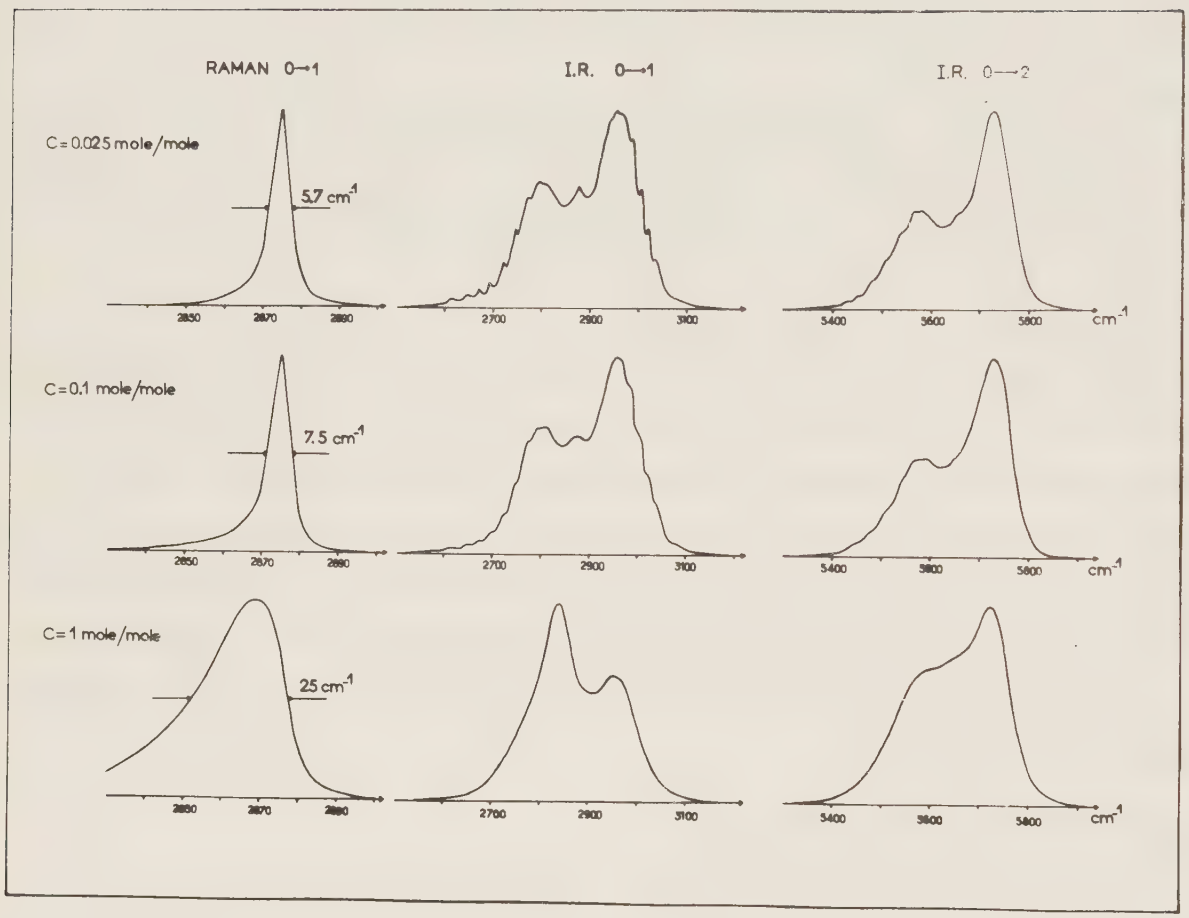



Fig. 4 - Evolution en fonction de la concentration des profils Raman et infrarouge du chlorure d'hydrogène en solution dans l'hexafluorure de soufre.
(Pour faciliter les comparaisons nous avons pris pour unité d'intensité Raman et d'absorbance infrarouge, la valeur de ces grandeurs au maximum de chaque bande).

un élargissement du profil I (ν) Raman et une accentuation de sa dissymétrie, ainsi que l'apparition d'une large bande vers 2840 $cm^{-1}$ pour la transition fondamentale en infrarouge. On peut aussi remarquer que l'effet d'autoassociation semble moins se manifester sur le profil de l'harmonique que sur celui de la fondamentale.

Dans ces conditions, les résultats que nous présentons correspondent à des solutions dont les concentrations sont inférieures ou égales à 0, 1 mole par mole. L'étude de la bande d'absorption infrarouge correspondant à la transition vibrationnelle $0 \rightarrow 3$ fait cependant exception ; la faible intensité absorbée nous a en effet contraint, malgré l'utilisation d'une cuve de 10 cm d'épaisseur et d'une expansion 10 de l'échelle des densités optiques, d'avoir recours à des solutions dont les concentrations atteignent 0, 3 mole par mole. Bien que l'autoassociation ait moins d'influence sur les profils des harmoniques que sur la bande fondamentale, il n'est pas exclu qu'il y ait un effet de concentration sur les profils spectraux observés dans ces conditions.

## II. 6 - RESULTATS

L'ensemble de nos résultats est présenté sur les figures 4 à 24.

Sur chacune d'elles sont portées les informations complémentaires concernant les conditions expérimentales. Leur analyse détaillée sera faite à l'occasion de la discussion.

Signalons enfin, que les calculs numériques de transformation de Fourier et de déconvolution, ont été effectués sur un ordinateur IBM 360-44 à l'aide d'un programme en Fortran IV écrit au Laboratoire (16).

# TROISIEME CHAPITRE

## MISE EN EVIDENCE DES EFFETS DES FLUCTUATIONS ORIENTATIONNELLES ET VIBRATIONNELLES SUR LES SPECTRES DU CHLORURE D'HYDROGENE EN SOLUTION. ACCORD QUALITATIF AVEC LA THEORIE DE BRATOS

Depuis une quinzaine d'années, les profils des bandes d'absorption infrarouge du chlorure d'hydrogène en solution ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux et il est maintenant bien admis que ceux-ci, pour les solvants assez peu perturbateurs, résultent surtout des fluctuations des états orientationnels. Les arguments sur lesquels repose cette conclusion sont aujourd'hui très nombreux.

Les plus anciens sont l'analogie assez grande existant entre le spectre de vibration-rotation à l'état dissous et à l'état gazeux. Les bandes en solution présentent en effet des ailes qui rappellent l'enveloppe des branches P et R du spectre du gaz. En outre, ces ailes tendent à disparaître lorsque les solvants deviennent plus perturbateurs (17-21) ou lorsque la température de la solution diminue (18, 21, 22).

Quelques auteurs ont également essayé de calculer a priori certains de ces profils spectraux en utilisant uniquement les états dynamiques d'orientation de la molécule de soluté. En partant d'un modèle de cage non rigide constitué par les molécules de solvant, ils déterminent la dépendance angulaire et les fluctuations du potentiel moyen qui s'exerce sur la molécule de soluté (23, 24) ; les profils ainsi déterminés rendent assez bien compte des résultats expérimentaux obtenus en particulier pour la bande infrarouge fondamentale de HCl dans le tétrachlorure de carbone. On trouve en effet des ailes rappelant l'enveloppe des branches P et R entourant une branche centrale relativement intense. Les ailes traduisent la persistance d'un mouvement de rotation quasi-libre, tandis que la branche centrale résulte des mouvements réorientationnels de type diffusionnel. Une justification expérimentale du modèle de cage peut être fournie par l'analyse des profils obtenus pour des molécules diatomiques ou de faibles dimensions, en solution solide dans le tétrachlorure de carbone en phase plastique. On a en effet montré que les spectres n'évoluent pratiquement pas lors du passage de la solution liquide à la solution solide de structure cubique faces centrées obtenue sous haute pression (25).

Enfin, quelques confirmations supplémentaires ont pu être présentées en comparant le profil des bandes de vibration-rotation au profil spectral observé dans la région des rotations pures (26).

Nous allons montrer que nos résultats expérimentaux sont également en faveur de cette hypothèse, mais qu'ils suggèrent, en outre, la présence d'un effet dû aux fluctuations vibrationnelles. Nous verrons également comment il est possible d'évaluer les temps de corrélation orientationnels à partir des profils spectraux.

III. 1 - INFLUENCE DES FLUCTUATIONS ORIENTATIONNELLES

La figure 5 qui présente le profil de la bande infrarouge associé à la transition de vibration $0 \rightarrow 1$ du chlorure d'hydrogène en solution dans une série de solvants, illustre bien la présence d'ailes de vibration-rotation à l'état dissous et la diminution de l'intensité de celles-ci lorsque les solvants deviennent plus perturbateurs. On remarque en particulier que dans l'hexafluorure de soufre et le FC 75, les ailes correspondant aux branches P et R sont très marquées, tandis que la branche centrale a une intensité relativement faible. Par contre, dans le dioxyde de soufre, les ailes ont presque totalement disparu, l'absorption étant essentiellement constituée par une large bande centrale (27).

L'influence de la température sur ces ailes est bien mise en évidence sur la figure 6A qui présente les profils spectraux de la solution dans le FC 75 à + 24°C et - 170°C. On voit que lorsque la température diminue, les ailes tendent à disparaître.

Outre ces phénomènes déjà bien connus, l'analyse de nos résultats permet d'apporter de nouveaux arguments en faveur de l'importance des effets orientationnels sur les profils spectraux de vibration-rotation de HCl en solution. Le cas particulier des solutions dans l'hexafluorure de soufre est intéressant à cet égard. En effet, pour ce solvant, Birnbaum a observé, dans la région du spectre de rotation pure, la persistance d'une structure fine de rotation (28) ; le spectre correspondant, que nous avons également enregistré est reproduit sur la figure 7. Or, le spectre de vibration-rotation associé à la transition $0 \rightarrow 1$ présente aussi un reste de cette même structure fine (fig. 7).

Bien que dans les autres solvants il n'y ait plus, dans aucune région spectrale, de structure fine rotationnelle, la comparaison des profils observés, dans le lointain et dans le moyen infrarouge, donne également des éléments de discussion. Indiquons tout d'abord que les profils dans le lointain infrarouge se déplacent d'autant plus vers les hautes fréquences que le solvant est plus perturbateur (27, 29)(fig. 8). Cependant, ils restent néanmoins d'origine orientationnelle comme le montre la comparaison des fréquences des maximums d'absorption du chlorure d'hydrogène et du chlorure de deutérium (Tableau I). En effet, ces fréquences évoluent dans le rapport des masses réduites et non pas des masses totales comme l'imposerait une origine translationnelle. En l'absence de fluctuations

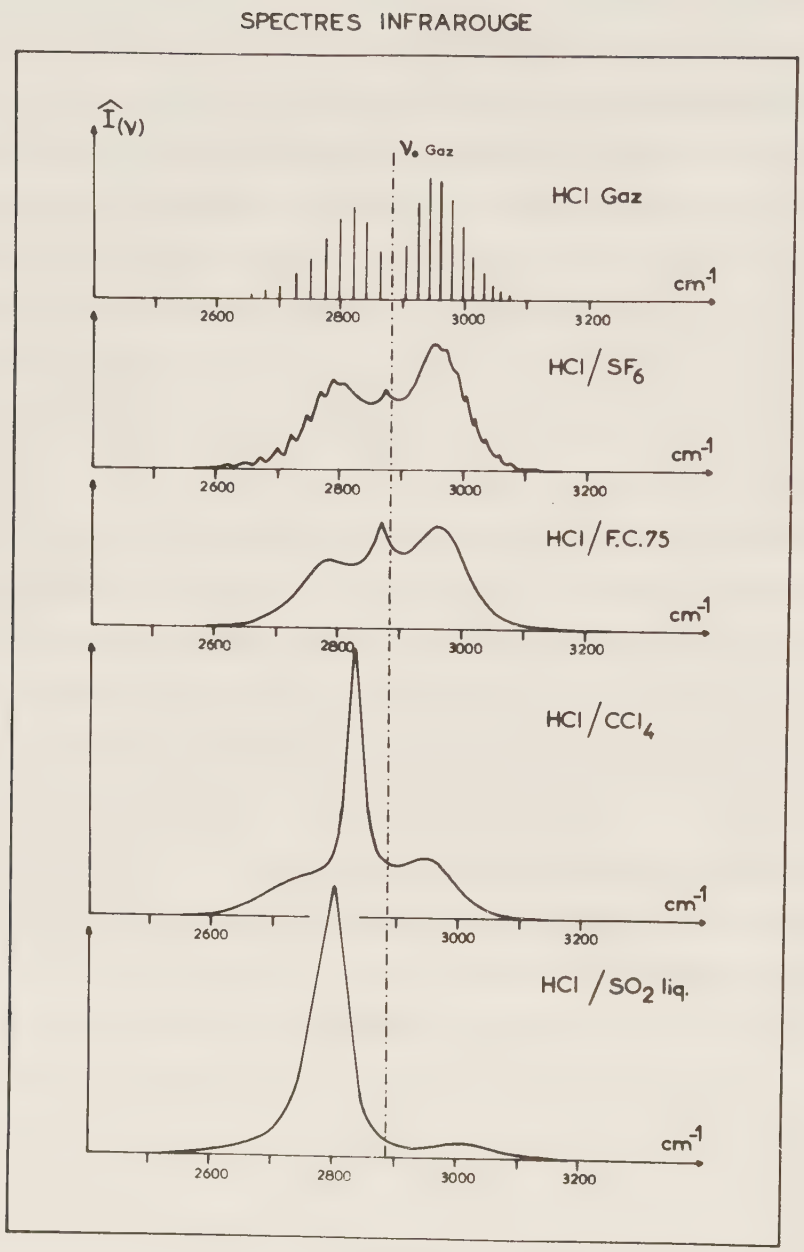



Fig. 5 - Evolution du profil infrarouge de la transition fondamentale du chlorure d'hydrogène en fonction des solvants. (Sauf dans le cas du gaz, les profils sont normalisés à l'unité en surface).

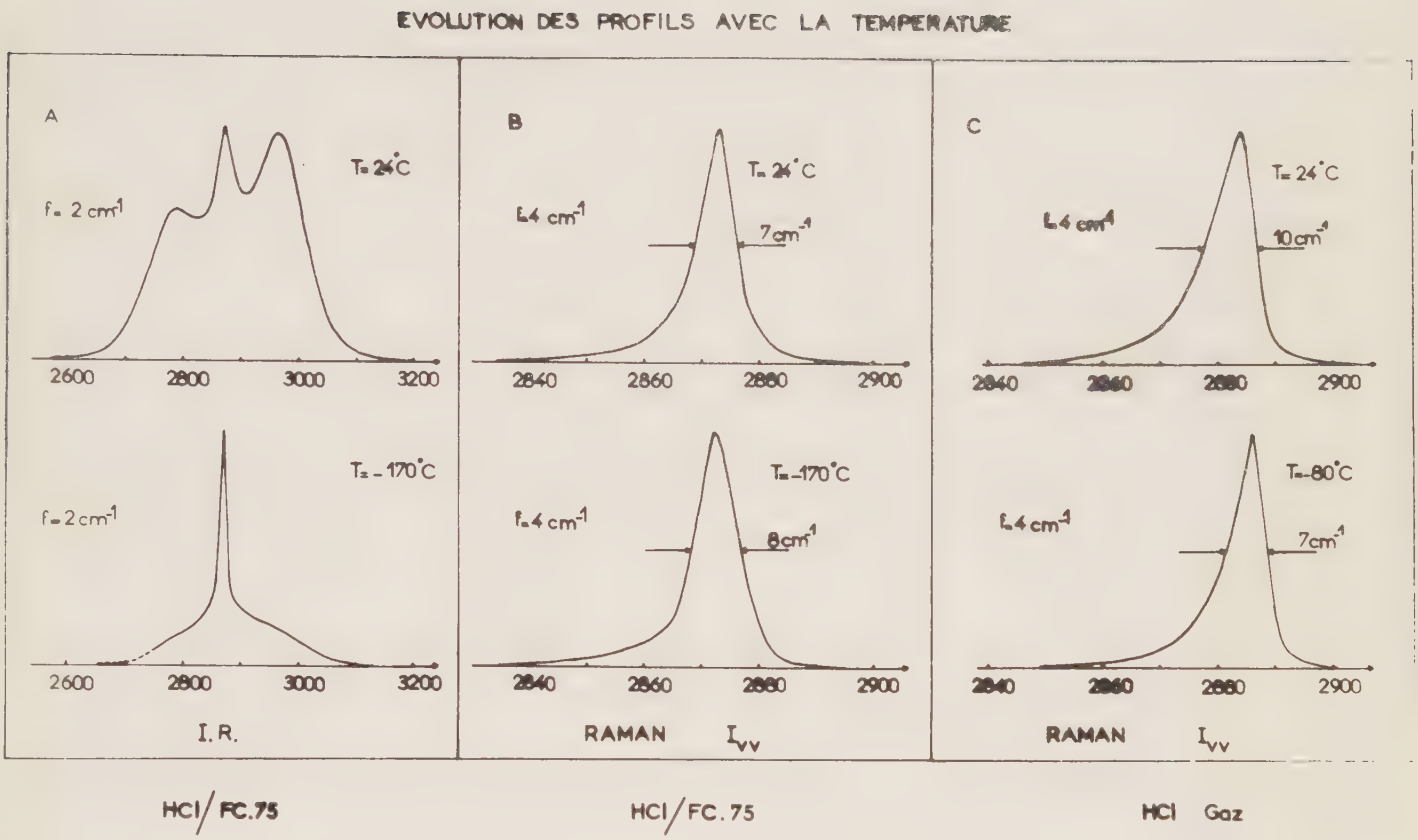



Fig. 6 - A HCl en solution dans FC75 liquide (absorption infrarouge correspondant à la transition v=0⟶v=1).
B HCl en solution dans FC75 liquide (diffusion Raman isotrope correspondant à la transition v=0⟶v=1).
C HCl gaz sous une atmosphère (diffusion Raman isotrope correspondant à la transition v=0⟶v=1. La largeur spectrale de fente ne permet plus d'observer la structure fine de la bande).

f est la largeur spectrale de fente et pour faciliter les comparaisons nous avons pris pour unité d'intensité Raman et d'absorbance infrarouge, la valeur de ces grandeurs au maximum de chaque bande.

TABLEAU I - Fréquence du maximum de l'absorption dans le lointain infrarouge des molécules HCl et DCl en solution.

| Solvant | HCl $\nu$ ($cm^{-1}$) | DCl $\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| Gaz | 99* | 74* |
| FC 75 | 115 | - |
| 2, 2, 4-triméthylpentane | 120 | - |
| Hexane | 122 | - |
| Cyclohexane | 125 | 87 |
| Fréon 113 | 130 | - |
| $CCl_4$ | 140 | 102 |
| $CS_2$ | 140 | - |
| $C_2Cl_4$ | 145 | - |
| $C_6H_6$ | 197 | 143 |

L'incertitude est de $\pm 5\ cm^{-1}$.

*Fréquence au maximum de l'enveloppe du spectre de gaz (calculée pour T = 300°K).

vibrationnelles, la fonction de corrélation qui commande le profil 0→1 de vibration-rotation et le profil de rotation pure doit être la même. Néanmoins, le phénomène d'émission induite et le facteur de fréquence modifient le profil observé dans le lointain infrarouge. En outre, par suite des effets quantiques, seul le côté haute fréquence de la bande de vibration est directement comparable au spectre du lointain infrarouge. Si on représente par $\kappa(\omega)_R$ le profil de la branche R de vibration-rotation en prenant pour origine la pulsation du maximum de la branche centrale, et par $\kappa(\omega)_\rho$ le profil du lointain infrarouge, on montre que (voir appendice) :

$$\kappa(\omega)_\rho \propto \kappa(\omega)_R \cdot \omega \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]$$

SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN DE $HCl/SF_6$

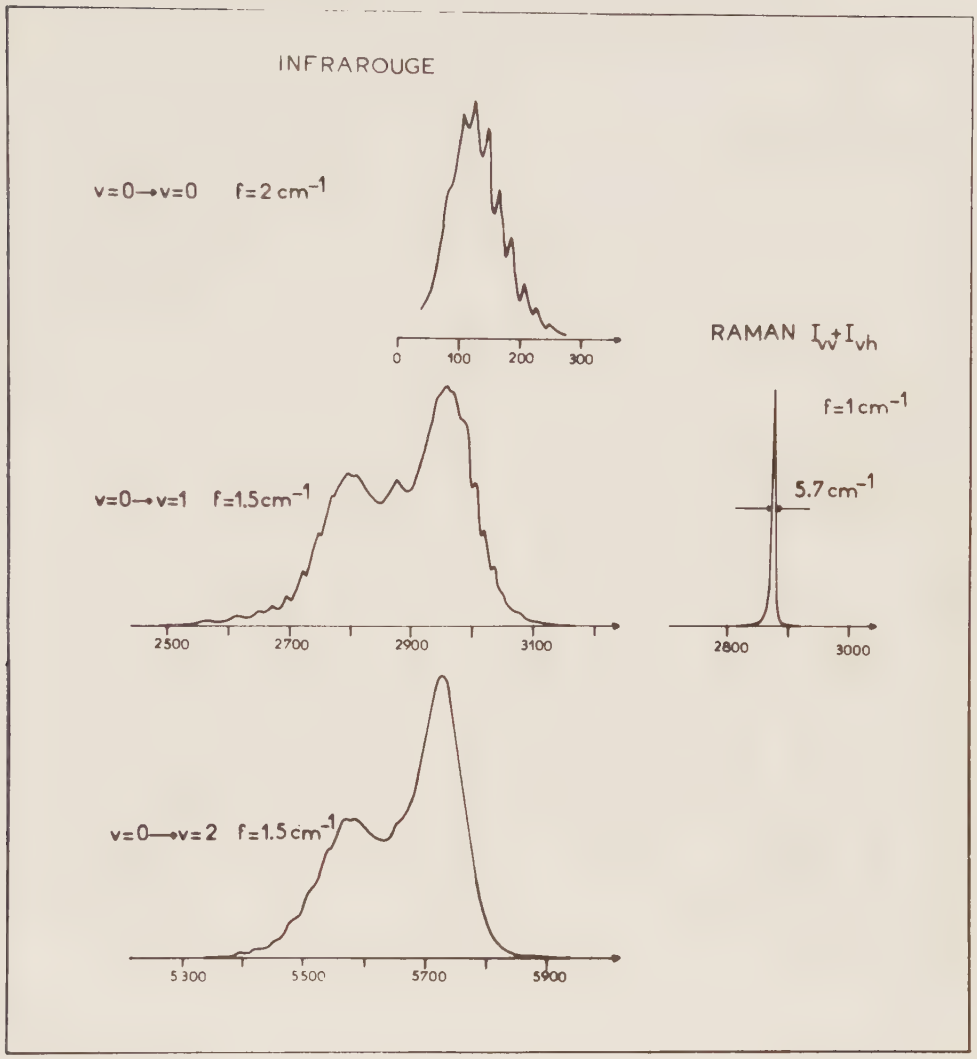



**Fig. 7 -** Spectres du chlorure d'hydrogène en solution dans $SF_6$ liquide.

A : Coefficient d'absorption $\kappa$ ($\nu$) en unité arbitraire du spectre de rotation pure $v=0 \longrightarrow v=0$ ;

B et C : Densité spectrale I ($\nu$) normalisée pour les transitions $v=0 \longrightarrow v=1$ et $v=0 \longrightarrow v=2$ ;

D : Spectre de diffusion isotrope Raman en unité arbitraire correspondant à la transition $v=0 \longrightarrow v=1$ ;

(f est la largeur spectrale de fente).

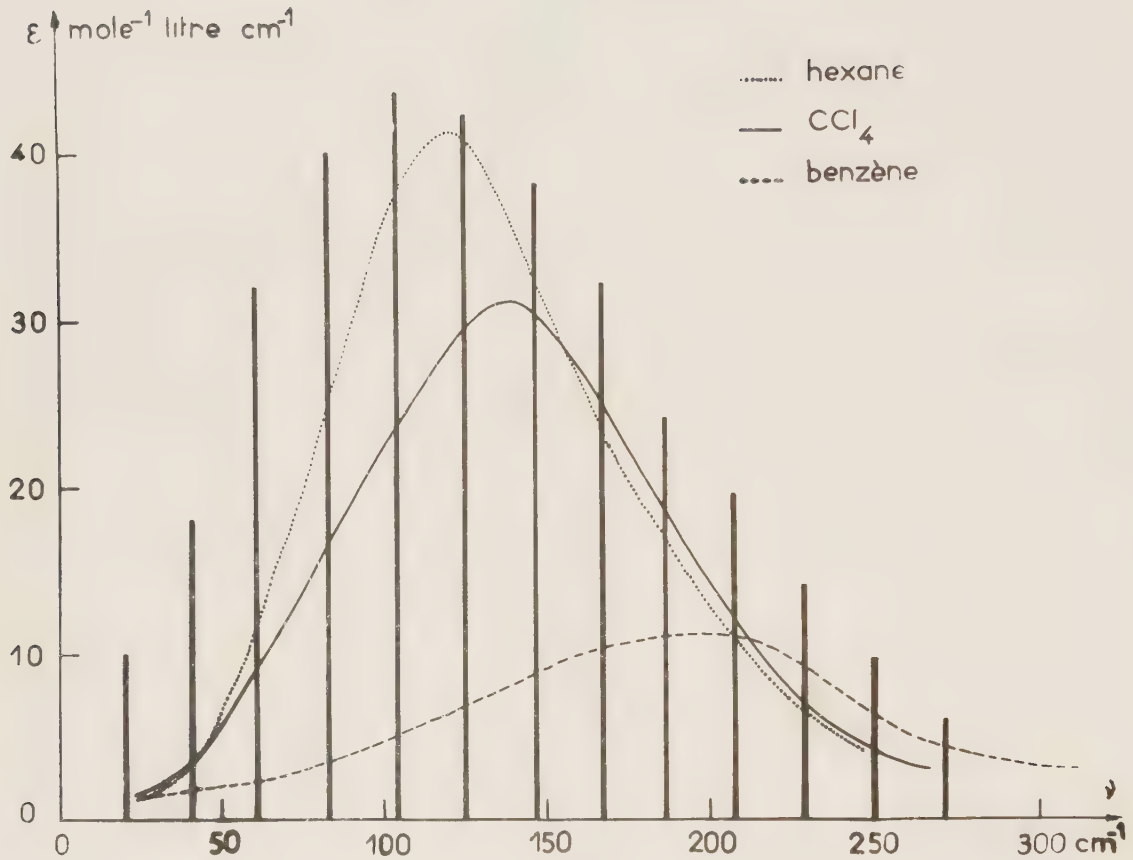



Fig. 8 - Spectres dans le lointain infrarouge de HCl en solution

$\varepsilon(\nu) = \frac{1}{C\,\ell} \log_{10} \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu$

C : concentration de la solution

$\ell$ : épaisseur de la cuve

$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu$ : absorbance

(pour comparaison, le spectre du gaz est schématisé par des raies).

où $\omega$ est toujours positif. La figure 9 permet de comparer le profil lointain infrarouge observé avec celui calculé à partir du spectre de vibration-rotation $0 \rightarrow 1$ pour HCl en solution dans le tétrachlorure de carbone. On voit qu'il existe une grande analogie entre les résultats observés et calculés.

Dans le même ordre d'idée, on observe une bonne corrélation entre l'écart $\Delta\omega_{PR}$ des sous-maximums du spectre de vibration $0 \rightarrow 1$ et la fréquence du maximum de l'absorption lointain infrarouge pour plusieurs solvants (fig. 10), bien qu'il existe une différence systématique entre la relation théorique calculée dans l'appendice et la loi expérimentale, différence que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer.

Toute cette discussion met surtout en lumière l'origine orientationnelle des ailes observées en solution, celles-ci traduisant l'existence de réorientations moléculaires par sauts de grands angles. Toutefois, la théorie montre que lorsque la rotation n'est plus totalement libre, il apparaît nécessairement une branche centrale dans le profil orientationnel. Dans le cas limite d'une diffusion rotationnelle, c'est-à-dire d'une réorientation par sauts angulaires infiniment petits, le profil orientationnel devient une courbe de Lorentz sans ailes de vibration-rotation (6, 9). Le plus sûr moyen permettant d'apprécier l'importance de ces fluctuations orientationnelles sur l'ensemble du spectre infrarouge est la comparaison avec le profil Raman isotrope. On a déjà indiqué, en effet, que celui-ci ne doit pas être influencé par ces fluctuations rotationnelles.

La figure 11 présente les profils isotropes de diffusion Raman de HCl en solution et précise leur largeur à la demi-intensité. En comparant ces résultats avec ceux portés sur la figure 5 pour l'infrarouge, on voit que pour les solvants peu perturbateurs, le profil isotrope est beaucoup plus étroit que la bande infrarouge, et même que la seule composante centrale de celui-ci ; l'origine de ces profils infrarouges est donc bien principalement orientationnelle.

## III. 2 - INFLUENCE DES FLUCTUATIONS VIBRATIONNELLES

Les fluctuations des états orientationnels, dont nous venons de discuter, ne sont toutefois pas suffisantes pour rendre compte de l'ensemble des profils expérimentaux. En effet, si elles étaient seules en cause, la partie isotrope de la diffusion Raman devrait se réduire à une raie $\delta$, ce qui n'est pas observé. Les

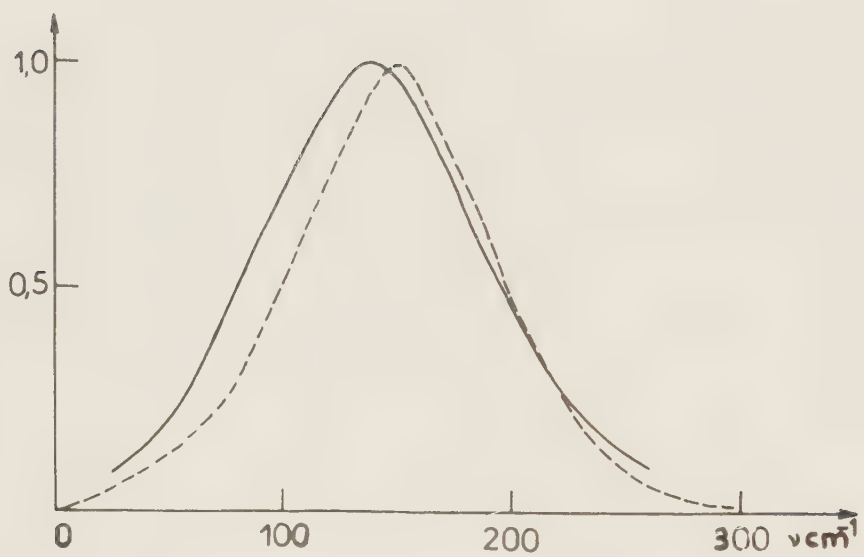
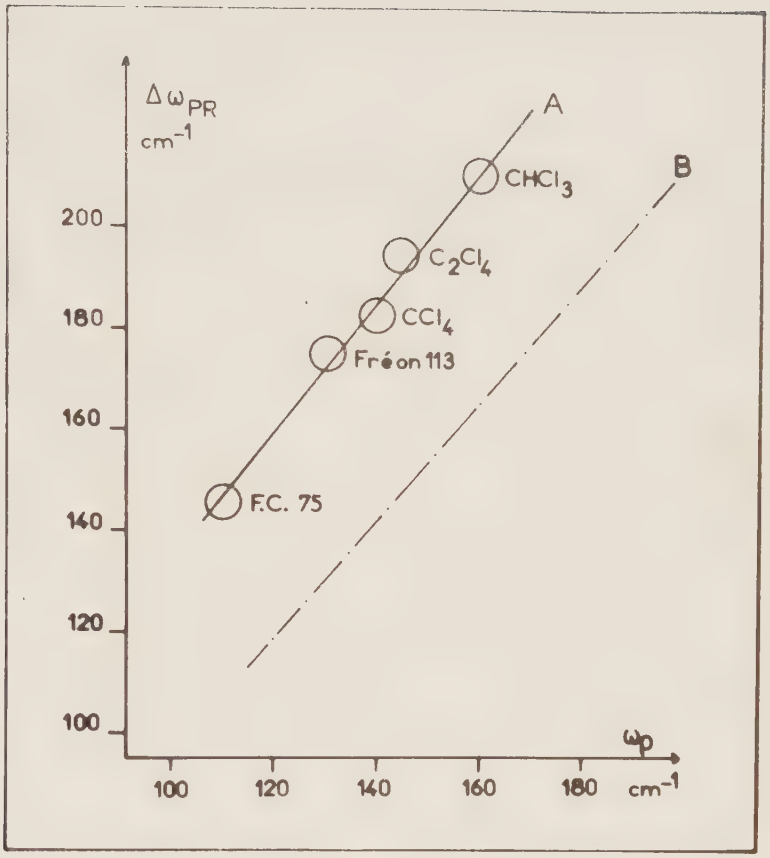



Fig. 9 - Comparaison des courbes du lointain infrarouge et du moyen infrarouge corrigé.

———— Spectre expérimental observé pour $HCl/CCl_4$ basses fréquences ;
- - - - - - Spectre calculé à partir de l'aile haute fréquence de la transition vibrationnelle $0 \rightarrow 1$ de $HCl/CCl_4$ (avec correction de fréquence et d'émission induite).




A : RESULTAT EXPERIMENTAL

B : RESULTAT THEORIQUE

**Fig. 10** - Relation entre l'écart $\Delta\omega_{PR}$ des ailes de vibration-rotation de la transition vibrationnelle $0 \longrightarrow 1$ et la fréquence $\omega_p$ du maximum du lointain infrarouge.

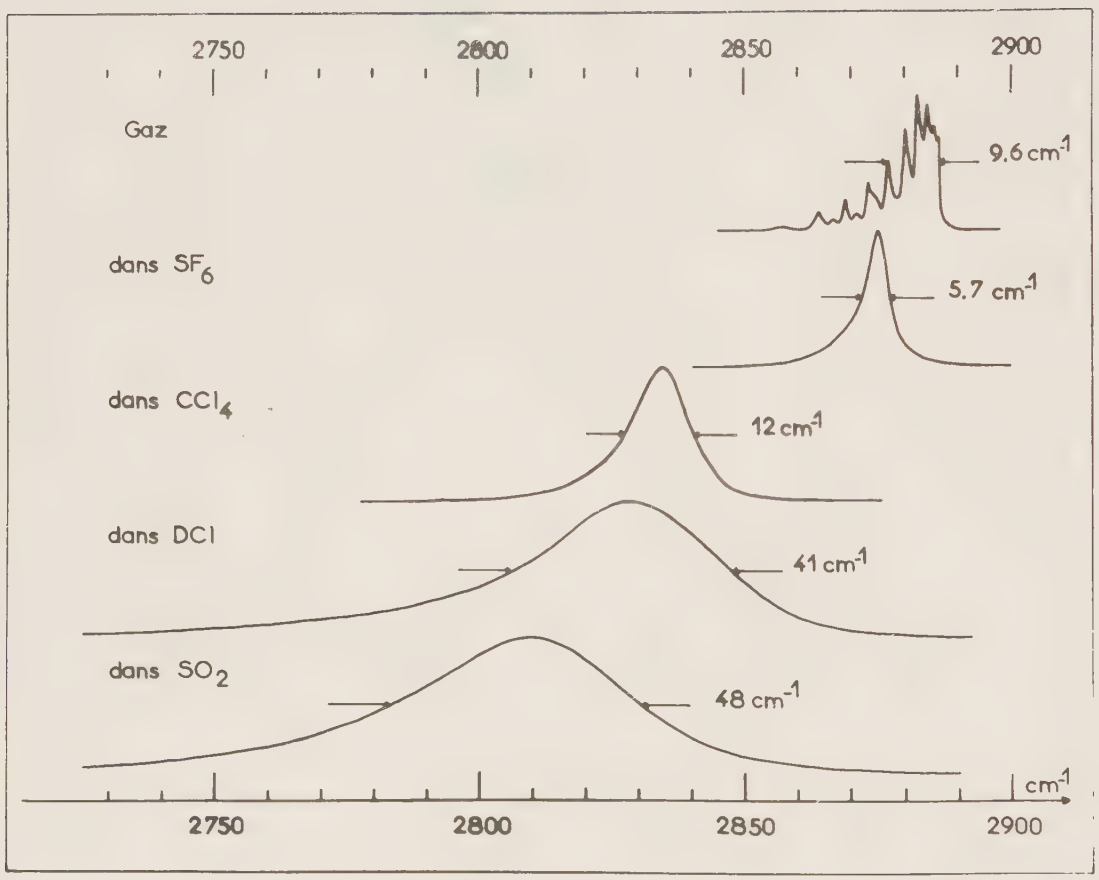



Fig. 11 - Spectres de diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène en solution.
(Pour faciliter la comparaison nous avons pris pour unité d'intensité Raman la valeur de celle-ci au maximum de chaque bande).

figures 11 et 12 montrent bien que ces parties isotropes possèdent une largeur à la demi-intensité qui n'est pas négligeable et qui augmente lorsque le solvant devient plus perturbateur, résultat qui peut être attribué à un élargissement de la distribution des fréquences de vibration quand les interactions augmentent.

En outre, en l'absence d'une composante d'origine vibrationnelle, il devrait y avoir identité parfaite entre les profils infrarouges de vibration-rotation fondamentale et harmoniques. Or, on voit sur les figures 7, 13, 14 et 15 que les profils infrarouges de vibration $0 \longrightarrow 1$, $0 \longrightarrow 2$ et $0 \longrightarrow 3$ ne sont pas rigoureusement identiques (27, 30, 31, 32). La composante centrale de l'absorption est moins intense par rapport aux ailes et sa demi-largeur augmente quand on passe aux harmoniques. Ceci est particulièrement bien visible sur les spectres des solutions dans $SO_2$ liquide (fig. 15) où la demi-largeur de la bande $0 \longrightarrow 2$ est voisine du double de celle de $0 \longrightarrow 1$.

L'effet de convolution d'un profil orientationnel indépendant de la transition vibrationnelle, par un profil vibrationnel variant avec le nombre quantique de vibration v peut rendre compte, au moins en partie, de ces résultats. Nous avons vu en effet, au premier chapitre, que la fonction de corrélation associée à la transition $0 \rightarrow v$ peut se déduire de celle qui est associée à la transition $0 \longrightarrow 1$ par :

$$G_{0 \longrightarrow v}(t) = G_{0 \longrightarrow 1}(t) \qquad \frac{G_{V\ 0 \longrightarrow 1}(v.\,t)}{G_{V\ 0 \longrightarrow 1}(t)}$$

où $G_{V\ 0 \longrightarrow 1}(t)$ est donnée par le profil isotrope Raman.

Les résultats obtenus pour les solutions dans $SF_6$ liquide mettent spectaculairement en évidence la présence et le rôle de cette contribution vibrationnelle (fig. 7). Avec des conditions de résolution quasi-identiques pour les trois régions spectrales on observe un profil de basses fréquences qui présente une série de raies de rotation très distinctes, un profil fondamental de vibration-rotation où les sous-maximums sont encore bien visibles et un profil harmonique pour lequel la structure fine ne se manifeste pratiquement plus. L'effet des isotopes 35 et 37 du chlore est très insuffisant pour rendre compte de ce résultat, par contre, l'existence d'une distribution des fréquences de vibration nulle pour la transition $0 \longrightarrow 0$ et ayant une largeur S pour la transition $0 \longrightarrow 1$ et de l'ordre de 2 S pour la transition $0 \longrightarrow 2$ permet de comprendre le brouillage progressif de la structure fine.

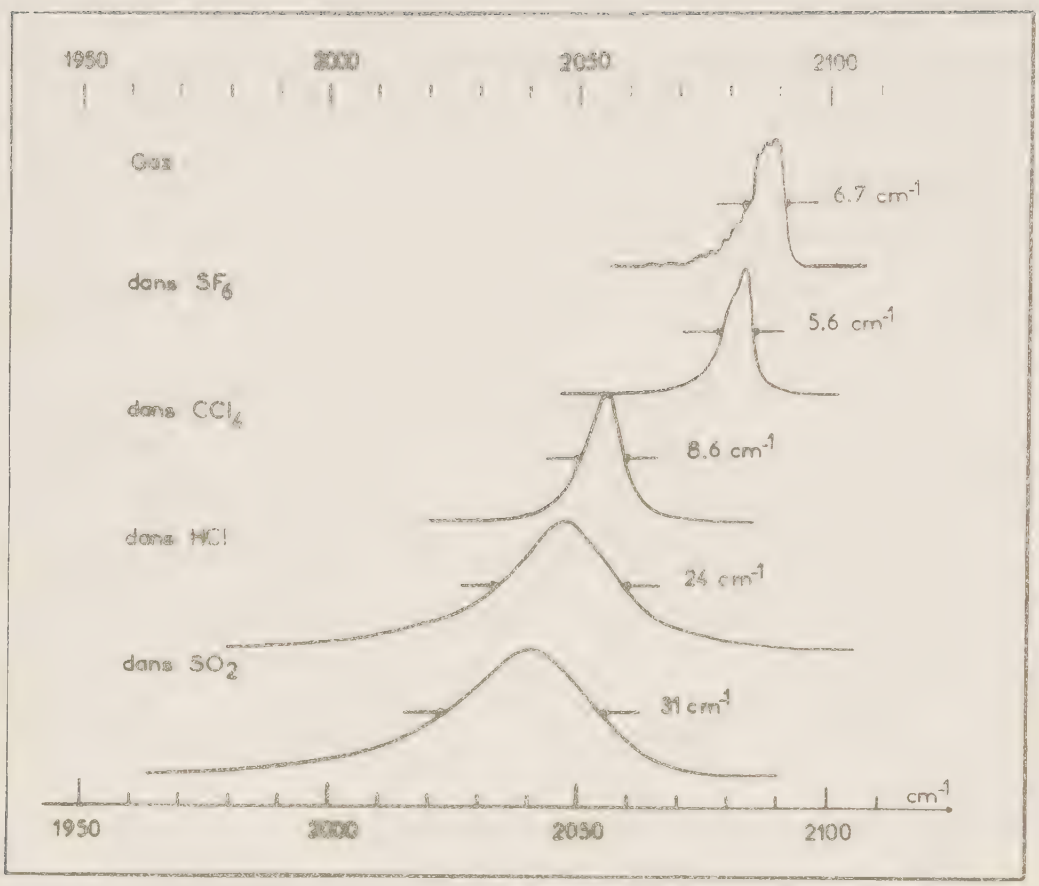



Fig. 12 - Spectres de diffusion Raman isotrope de chlorure de deutérium en solution. (Pour faciliter la comparaison nous avons pris pour unité d'intensité Raman la valeur de celle-ci au maximum de chaque bande).

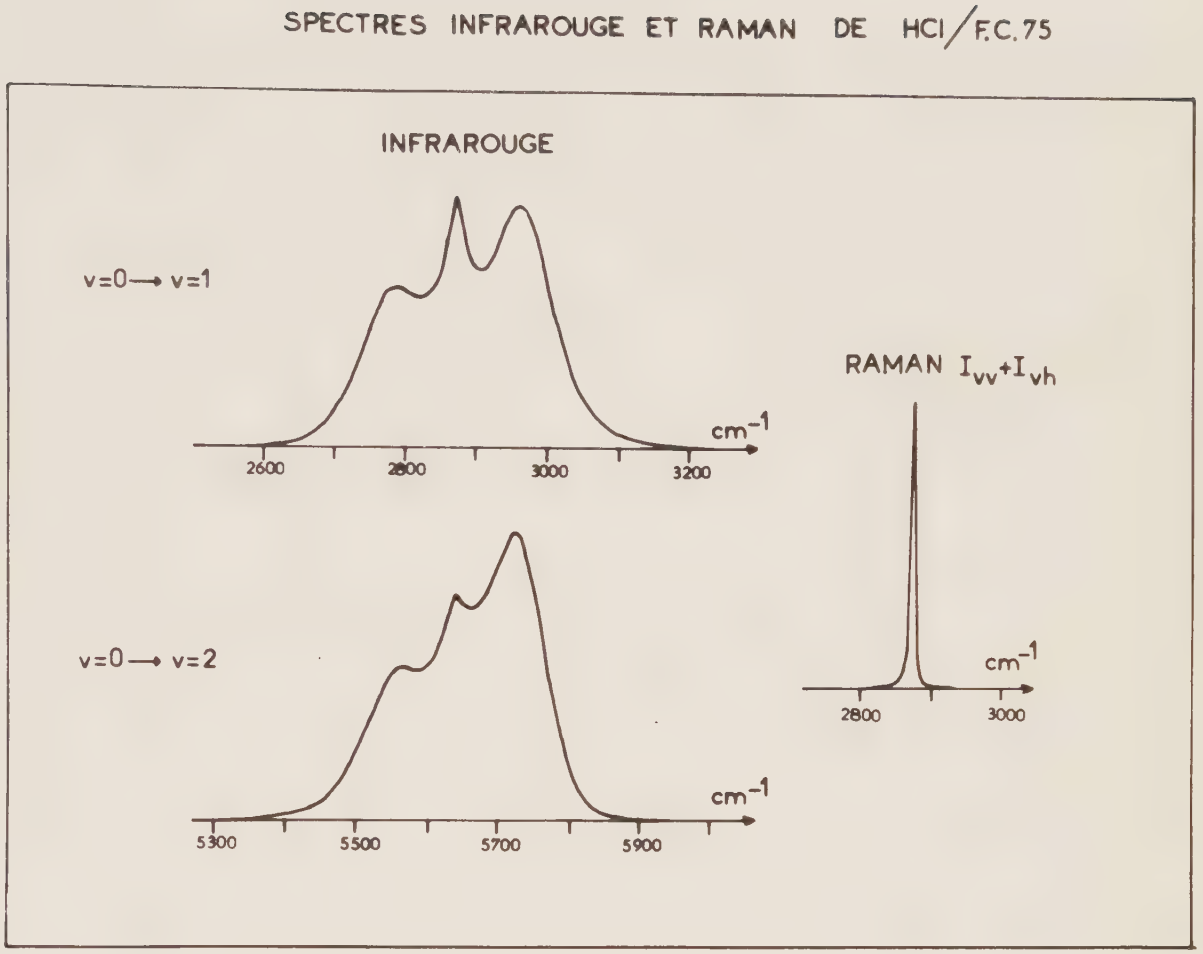



Fig. 13 - Spectres du chlorure d'hydrogène en solution dans FC75.

A et B : Densité spectrale $\hat{I}(\nu)$ normalisée pour les transitions v=0 ⟶ v=1 et v=0 ⟶ v=2

C : Spectre de diffusion isotrope Raman en unité arbitraire correspondant à la transition v=0 ⟶ v=1.

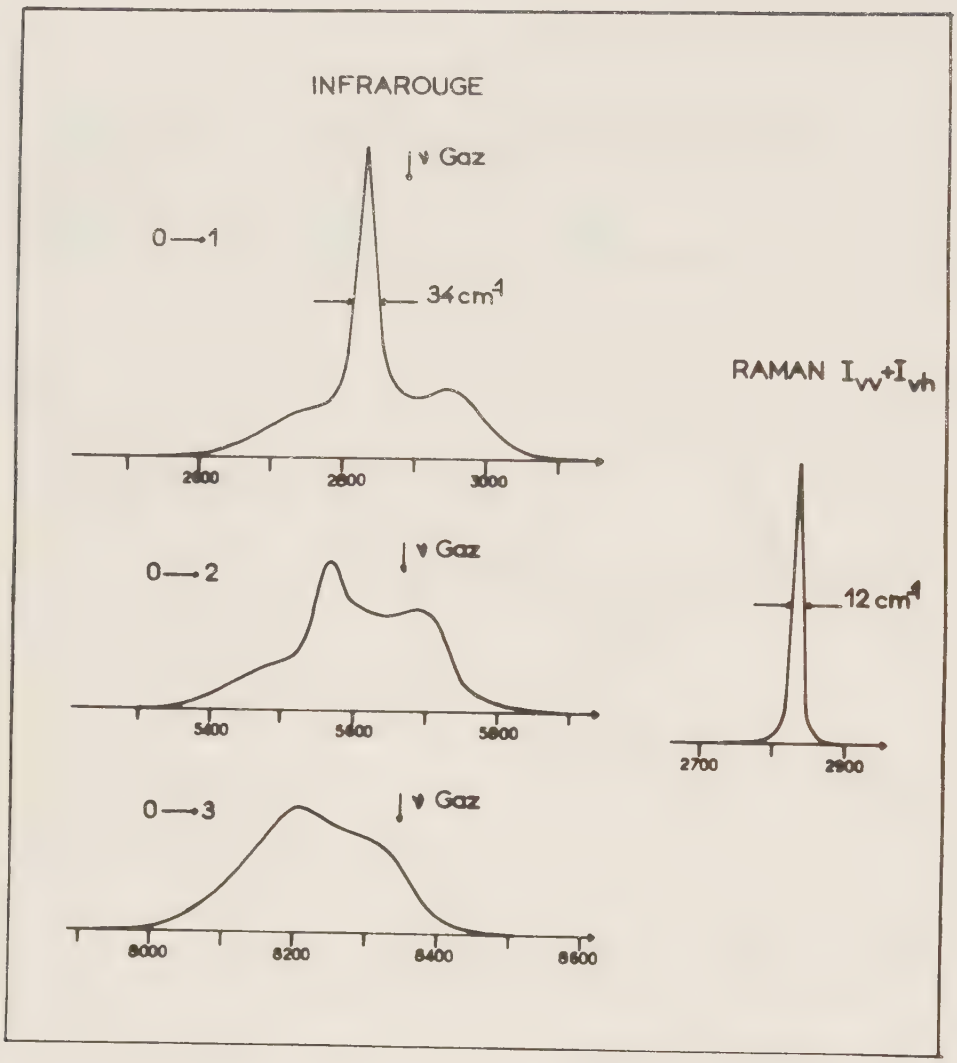



Fig. 14 - Spectres du chlorure d'hydrogène en solution dans le tétrachlorure de carbone.

A, B et C : Densité spectrale $\hat{I}(\nu)$ normalisée pour les transitions $v=0 \longrightarrow v=1$, $v=0 \rightarrow v=2$ et $v=0 \rightarrow v=3$ ;

D : Spectre de diffusion isotrope Raman en unité arbitraire correspondant à la transition $v=0 \longrightarrow v=1$.

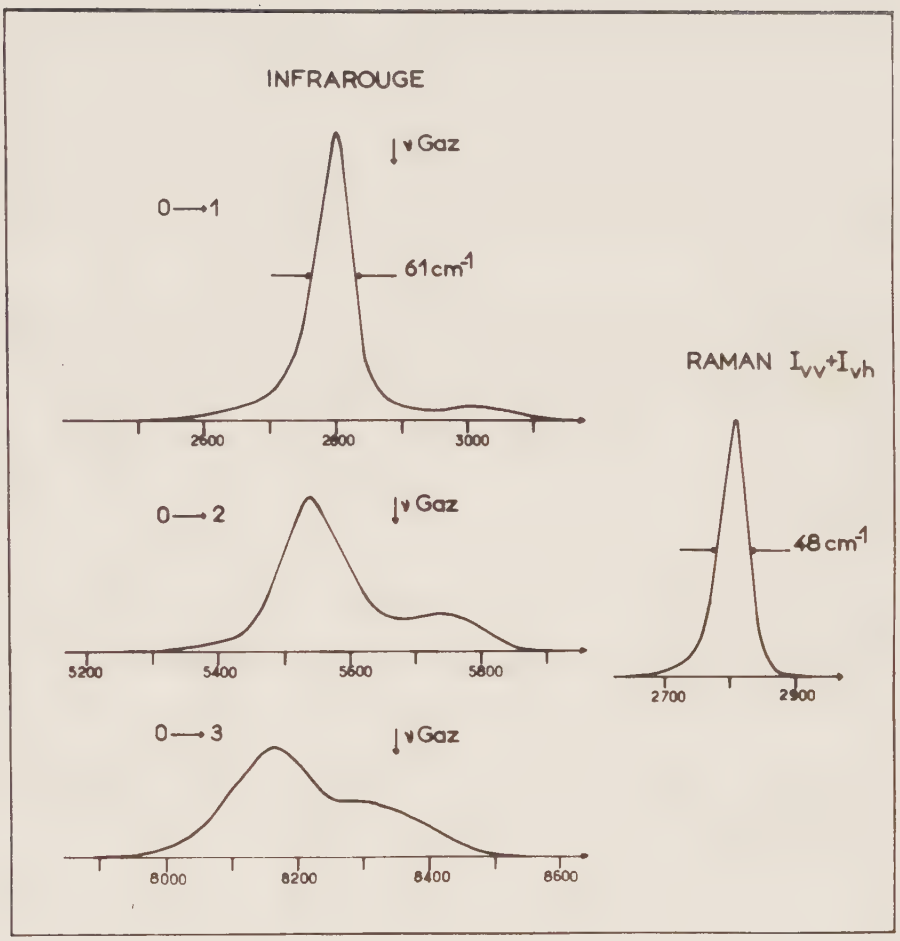



Fig. 15 - Spectre du chlorure d'hydrogène en solution dans le dioxyde de soufre liquide.

A, B et C : Densité spectrale $\hat{I}(\nu)$ normalisée pour les transitions $v=0 \longrightarrow v=1$ , $v=0 \longrightarrow v=2$ et $v=0 \longrightarrow v=3$ ;

D : Spectre de diffusion isotrope Raman en unité arbitraire correspondant à la transition $v=0 \longrightarrow v=1$.

On a d'ailleurs illustré cette analyse par un calcul numérique utilisant une fonction $G_V(t)$ gaussienne ayant pour paramètre $\Delta\nu\ 1/2$ la demi-largeur du profil isotrope Raman exprimé en $cm^{-1}$ soit :

$$G_{V\ \ 0\rightarrow\nu}(t) = \exp -\left[\frac{\pi^2 c^2 (\nu\,\Delta\nu\,\frac{1}{2})^2}{4\ \mathrm{Log}\ 2}\ t^2\right]$$

On montre alors que la fonction de corrélation du profil $0\rightarrow 2$ est :

$$G_{0\rightarrow 2}(t) = G_{0\rightarrow 1}(t) \quad \exp\left[\frac{\pi^2 c^2\ 3\ (\Delta\nu\,\frac{1}{2})^2}{4\ \mathrm{Log}\ 2}\ t^2\right]$$

et il est alors aisé, en faisant la transformée de Fourier inverse, de calculer le profil $I\ (0\rightarrow 2)$ connaissant $I\ (0\rightarrow 1)$. Le résultat de ce calcul est comparé sur la figure 16 (en B) au profil expérimental (en A). Bien qu'il n'y ait pas identité parfaite entre les deux résultats, on voit que cette convolution conduit bien à la disparition de la structure fine.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux est donc, qualitativement au moins, en accord avec les prévisions de la théorie de Bratos. Nous pouvons donc tenter d'évaluer le temps de corrélation orientationnel de HCl dans ces solutions.

## III. 3 - EVALUATION DES TEMPS DE CORRELATION ORIENTATIONNELS EN SOLUTION.

Si l'on considère la fonction de corrélation orientationnelle :

$$G_R(t) = \langle \vec{u}(o).\vec{u}(t) \rangle$$

on peut définir :

$$\tau_c = \int_0^{+\infty} \mathrm{Re}\ G_R(t)\ dt \quad \text{où Re } G_R(t) \text{ est la partie réelle de la fonction } G_R(t)$$

On peut alors tenter d'évaluer le paramètre $\tau_c$ à partir des résultats infrarouge et Raman. En effet nous avons les résultats suivants :

$$G(t) = G_V(t).G_R(t) = \int \hat{I}(\omega)\ \exp\left[i\ (\omega - \omega_o)\ t\right]\ d\omega$$

où $\hat{I}(\omega)$ est le profil infrarouge normalisé, et :

$$G_V(t) = \int \hat{I}(\omega)_{\text{isotrope}}\ \exp\left[i\ (\omega - \omega_o)\ t\right]\ d\omega$$

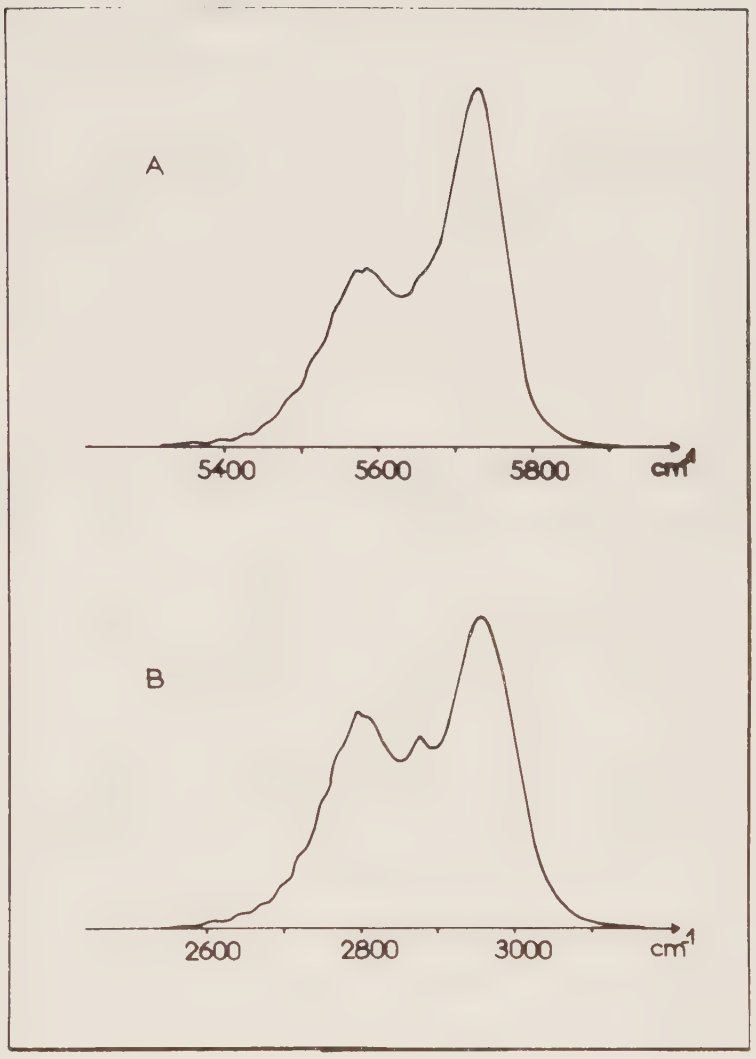



Fig. 16 - Absorption infrarouge correspondant à la transition $v = 0 \longrightarrow v = 2$ du chlorure d'hydrogène en solution dans $SF_6$.

A : Profil expérimental $\hat{I}(\nu)$

B : Profil calculé $\hat{I}(\nu)$ en convolant le profil $v=0 \rightarrow v=1$ par une gaussienne de 5,7 $cm^{-1}$ de demi-largeur.

où $\hat{I}(\omega)_{isotrope}$ est le profil Raman isotrope normalisé. Il vient donc alors :

$$\tau_c = \int_0^{+\infty} Re \frac{\int \hat{I}(\omega) \exp\left[i(\omega - \omega_o) t\right] d\omega}{\int \hat{I}(\omega)_{isotrope} \exp\left[i(\omega - \omega_o) t\right] d\omega} dt$$

Nous avons appliqué cette relation à nos résultats mais en introduisant $G_V(t)$ sous forme gaussienne pour simplifier le calcul en posant :

$$G_{V\ 0\rightarrow v}(t) = \exp - \left[ \frac{\pi^2 c^2 (v\Delta\nu \frac{1}{2})^2}{4 \text{ Log } 2} t^2 \right]$$

Afin de nous assurer de la validité de ce calcul, nous avons vérifié la convergence de l'intégrale :

$$\int_0^{t'} Re \frac{\int \hat{I}(\omega) \exp\left[i(\omega - \omega_o) t\right] d\omega}{\int \hat{I}(\omega)_{isotrope} \exp\left[i(\omega - \omega_o) t\right] d\omega} dt$$

en faisant croître le domaine d'intégration. Nos résultats sont portés sur le tableau II. On constate que pour les solvants peu perturbateurs ($SF_6$ et FC 75) le temps de corrélation orientationnel, déterminé à partir des profils $0 \rightarrow 1$ ou $0 \rightarrow 2$ est, comme on l'attend, pratiquement le même. Par contre pour la solution dans $C Cl_4$ il y a une grosse variation de $\tau_c$ ainsi calculé, avec le nombre quantique de vibration. Les valeurs déterminées dans les solvants perturbateurs ne donnent donc, tout au plus, qu'un ordre de grandeur des temps de corrélation orientationnels.

Cette dernière remarque suggère que la théorie de Bratos est insuffisante pour rendre parfaitement compte de l'ensemble des profils infrarouge et Raman du chlorure d'hydrogène en solution.

Notons d'autre part que les temps de corrélation trouvés, en particulier pour les solvants peu perturbateurs, ne sont pas très différents du rapport $\frac{\hbar}{kT}$ qui, à la température ordinaire, vaut environ $0,26\ 10^{-13}$ s. Or on a montré que ce temps $\frac{\hbar}{kT}$ permet d'apporter une correction dite semi-quantique aux fonctions de corrélation orientationnelles classiques en faisant le changement de variable $t$ en $t + \frac{i\hbar}{2kT}$ (35) Les temps de corrélation que nous avons déterminés n'ont donc pas une signification très claire ; mais leur faible valeur montre en tout cas

l'insuffisance d'une description classique de la rotation dans le cas particulier de HCl.

TABLEAU II - Temps de corrélation.

| Spectres | Temps total ($\times 10^{-13}$ sec ) | Temps rotationnel $\tau_c$ ($\times 10^{-13}$ sec ) |
|---|---|---|
| $HCl/SF_6$ $\nu 01$ | 0, 54 | 0, 54 |
| $HCl/SF_6$ $\nu 02$ | 0, 51 | 0, 51 |
| HCl/FC75 $\nu 01$ | 0, 73 | 0, 74 |
| HCl/FC75 $\nu 02$ | 0, 69 | 0, 70 |
| $HCl/CCl_4$ $\nu 01$ | 1, 78 | 1, 91 |
| $HCl/CCl_4$ $\nu 02$ | 0, 94 | 1, 06 |
| HCl/DCl $\nu 01$ | 1, 41 | 1, 70 |
| HCl/DCl $\nu 02$ | 0, 84 | * |
| $HCl/SO_2$ $\nu 01$ | 1, 83 | 2, 80 |
| $HCl/SO_2$ $\nu 02$ | 1, 05 | * |

$$\text{Temps total} = \int_0^\infty \text{Re}\, G(t)\, dt \qquad \text{Temps rotationnel } \tau_c = \int_0^\infty \text{Re}\, \frac{G(t)}{G_V(t)}\, dt$$

*L'absence de convergence dans le calcul ne permet pas d'obtenir des résultats significatifs.

# QUATRIEME CHAPITRE

## INFLUENCE DE L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION ET DES MOMENTS INDUITS SUR LES SPECTRES DU CHLORURE D'HYDROGENE EN SOLUTION

Nous venons de montrer que la théorie de Bratos permet d'interpréter qualitativement l'allure des spectres de HCl que nous avons observés, mais qu'elle apparaît insuffisante pour une étude plus quantitative. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'approfondir cette dernière remarque grâce à une analyse plus fine de nos résultats expérimentaux.

Nous discuterons plus particulièrement la validité des hypothèses de la séparation des mouvements de vibration et de rotation et de l'absence d'effets dus aux moments induits. Nous serons également amenés à présenter quelques remarques sur l'origine du profil isotrope Raman.

## IV. 1 - INFLUENCE DE L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION DANS LES SOLVANTS PEU PERTURBATEURS

L'interaction vibration-rotation en solution peut avoir une double origine. D'une part, comme à l'état gazeux, l'énergie cinétique de rotation dépend de la coordonnée de vibration. D'autre part, il apparaît un potentiel d'interaction soluté-solvant qui est fonction des coordonnées des noyaux de la molécule du soluté et qui ne se met pas nécessairement sous forme d'une somme de deux termes, dépendant l'un des coordonnées de vibration et l'autre des coordonnées de rotation. Comme l'a suggéré Bratos, nous qualifierons le premier type d'interaction J et le second d'interaction N.

Nous allons plus particulièrement discuter ici de l'effet de l'interaction vibration-rotation de type J. Pour cela nous analyserons plus en détail les résultats obtenus dans l'hexafluorure de soufre liquide et le Fréon 75. Dans ces solvants très peu perturbateurs, le potentiel d'interaction soluté-solvant est en effet relativement faible et l'interaction de type N est probablement négligeable. Par contre, la dynamique orientationnelle assez voisine de celle du gaz, ce qui se traduit par la présence d'ailes de vibration-rotation très intenses (fig. 7 et 13), rend possible l'étude de l'interaction de type J dont l'effet est relativement important pour le chlorure d'hydrogène à l'état gazeux.

Nous analyserons successivement l'influence de cette interaction J sur les profils infrarouge et Raman isotropes.

### IV. 1 - A : SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DES SOLUTIONS DANS $SF_6$ ET FC 75

La persistance à l'état dissous de l'interaction vibration-rotation J nous est suggérée par les observations suivantes :

- dans $SF_6$, l'écart entre les fréquences des sous-maximums successifs de la bande fondamentale n'est pas constant (34) ;
- en harmonique, dans ce même solvant, la structure fine persiste encore sur l'aile P mais a complètement disparu sur l'aile R ;
- le rapport de l'intensité apparente du maximum de l'aile R sur l'intensité de l'aile P augmente nettement quand on passe de la bande fondamentale à son harmonique aussi bien pour les solutions dans $SF_6$ que dans FC 75 (fig. 7 et 13).

Il nous a semblé possible d'étudier plus précisément l'influence de cette interaction sur les profils d'absorption infrarouge. En effet, si l'on suppose négligeable la distribution des fréquences de vibration et si l'on ne tient pas compte de l'interaction vibration-rotation, on trouve que la dissymétrie de la bande doit obéir à la relation (3) (voir appendice) :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \qquad /I/$$

en prenant pour origine des pulsations, la pulsation de vibration.

S'il y a interaction vibration-rotation, dans l'hypothèse de modulation lente des niveaux de rotation (9, 35), le profil peut se calculer à partir des relations donnant le spectre de l'état gazeux (1) en considérant le nombre quantique de rotation J comme une variable continue :

$$I(J)\,dJ = I(J)\frac{dJ}{d\omega}\,d\omega = I(\omega)d\omega$$

Il vient alors pour un rotateur diatomique (voir appendice) :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P} = \frac{(2B_o-\alpha v-\sqrt{\Delta})\sqrt{\Delta'}}{(-2B_o+\alpha v+\sqrt{\Delta'})\sqrt{\Delta}} \exp\left\{\left(-\frac{B_o h}{4\alpha^2 v^2 kT}\right)\left(4B_o(\sqrt{\Delta'}-\sqrt{\Delta})-4\alpha v(\sqrt{\Delta'}-\sqrt{\Delta})\right.\right.$$
$$\left.\left. -(\Delta'-\Delta)\right)\right\} \qquad /II/$$

avec $\Delta = 4B_o^2 - \frac{4\alpha v\omega}{2\pi} + \alpha^2 v^2 - 4\alpha v B_o$

$$\Delta' = 4B_o^2 + \frac{4\alpha v\omega}{2\pi} + \alpha^2 v^2 - 4\alpha v B_o$$

où $\omega = \omega - \omega_{ov}$ pour la branche R

$\omega = \omega_{ov} - \omega$ pour la branche P

$B_o = \frac{h}{8\pi^2 I_o}$ et $\alpha$ sont respectivement la constante rotationnelle et le coefficient d'interaction vibration-rotation exprimés en unité de fréquence. On remarque que la relation /II/ se ramène bien à la relation /I/ quand $\alpha$ tend vers zéro.

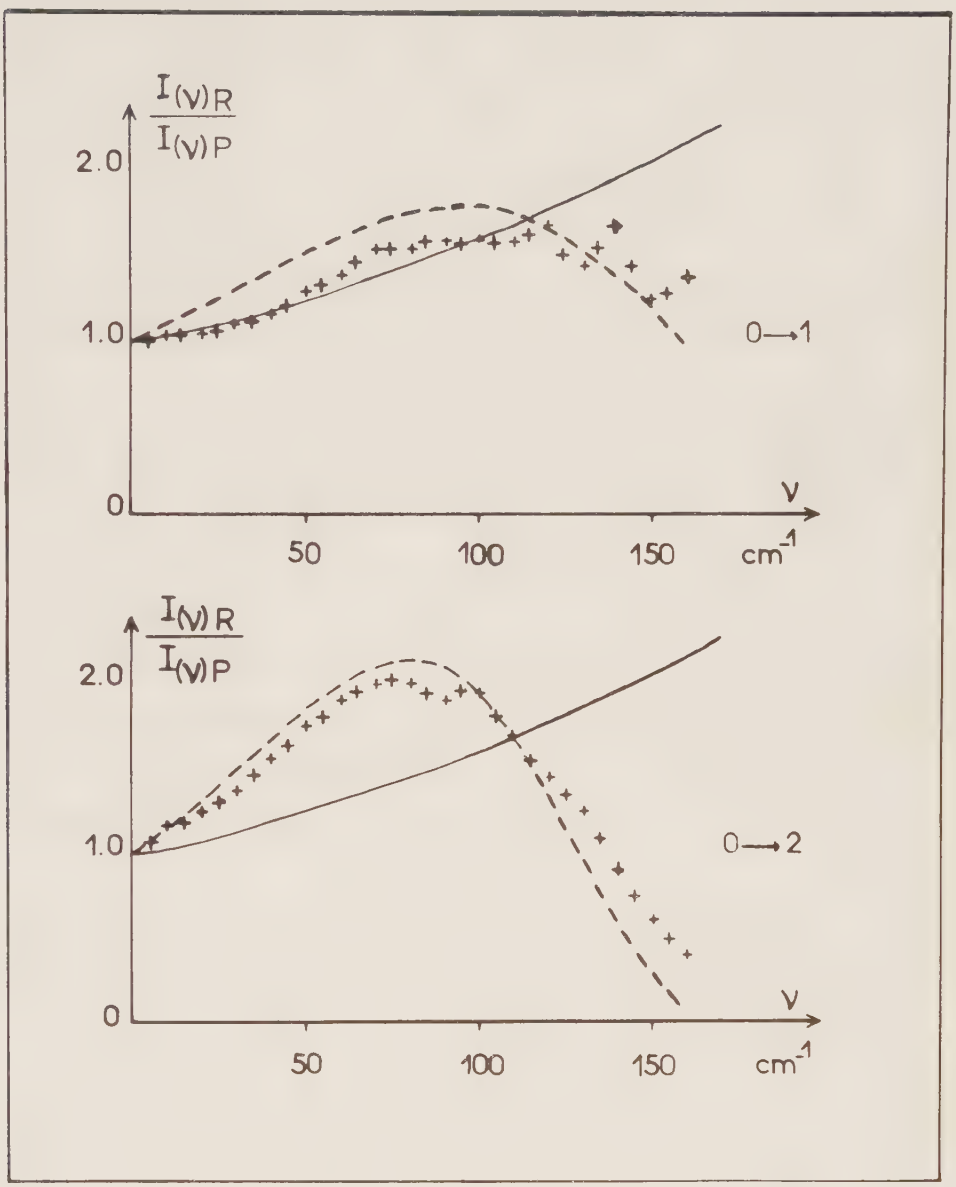



Fig. 17 - Evolution du rapport $\frac{I(\nu)R}{I(\nu)P}$ pour HCl en solution dans $SF_6$.

———— résultat théorique avec $\alpha = 0$

- - - - - résultat théorique avec $\frac{\alpha}{c} = 0,30\ cm^{-1}$

+ + + + + résultat expérimental.

Cette relation /II/ n'est pas rigoureusement applicable à nos résultats expérimentaux. En effet, les spectres obtenus en solution dans $SF_6$ ou FC75 font apparaître une absorption centrale dont on ne peut rendre compte dans l'hypothèse de la modulation lente des niveaux de rotation ; en outre, nous avons déjà mis en évidence, au chapitre précédent, la présence d'une distribution des fréquences de vibration. Néanmoins, cette composante centrale est peu importante et la largeur de la distribution de fréquence est très faible devant la largeur totale de la bande. On peut donc tenter de comparer les rapports $I(\omega)_R / I(\omega)_P$ calculés à partir de la relation /II/ avec nos résultats expérimentaux. Sur les figures 17 et 18 sont portés les rapports $I(\nu)_R / I(\nu)_P$ pour HCl calculés en prenant respectivement pour coefficient d'interaction $\frac{\alpha}{c} = 0,30\ cm^{-1}$ comme à l'état gazeux et $\frac{\alpha}{c} = 0$. On y trouve également la valeur de ce rapport déterminé à partir de nos résultats expérimentaux en solution en prenant comme origine des pulsations le maximum de la bande centrale. On remarque que les rapports expérimentaux ne suivent jamais la loi donnée par le facteur de Boltzmann correspondant à $\frac{\alpha}{c} = 0$.

Dans $SF_6$, les oscillations de la courbe observée pour la bande fondamentale proviennent du reste de structure fine, ces oscillations deviennent très faibles pour l'harmonique où l'on observe un rapport expérimental très voisin de celui calculé avec le coefficient d'interaction de l'état gazeux. Indiquons que les courbes calculées et expérimentales sont en excellent accord en prenant $\frac{\alpha}{c} = 0,24\ cm^{-1}$.

Dans FC75 (fig. 18), l'allure des courbes observées suggère également l'existence d'un coefficient d'interaction vibration-rotation. Toutefois, comme on pouvait le prévoir, l'accord avec la relation théorique est moins bon, en particulier pour la bande fondamentale qui présente une absorption centrale relativement importante. Notons que les rapports obtenus sur les ailes de la bande suggèrent un coefficient d'interaction vibration-rotation nettement inférieur à celui de l'état gazeux.

Nous venons donc de mettre en évidence, en analysant les spectres d'absorption dans les solvants très peu perturbateurs, la persistance à l'état dissous d'un effet de l'interaction vibration-rotation de type J. Nous pouvons tenter maintenant d'analyser l'influence de cette interaction sur les spectres de diffusion isotrope correspondants.

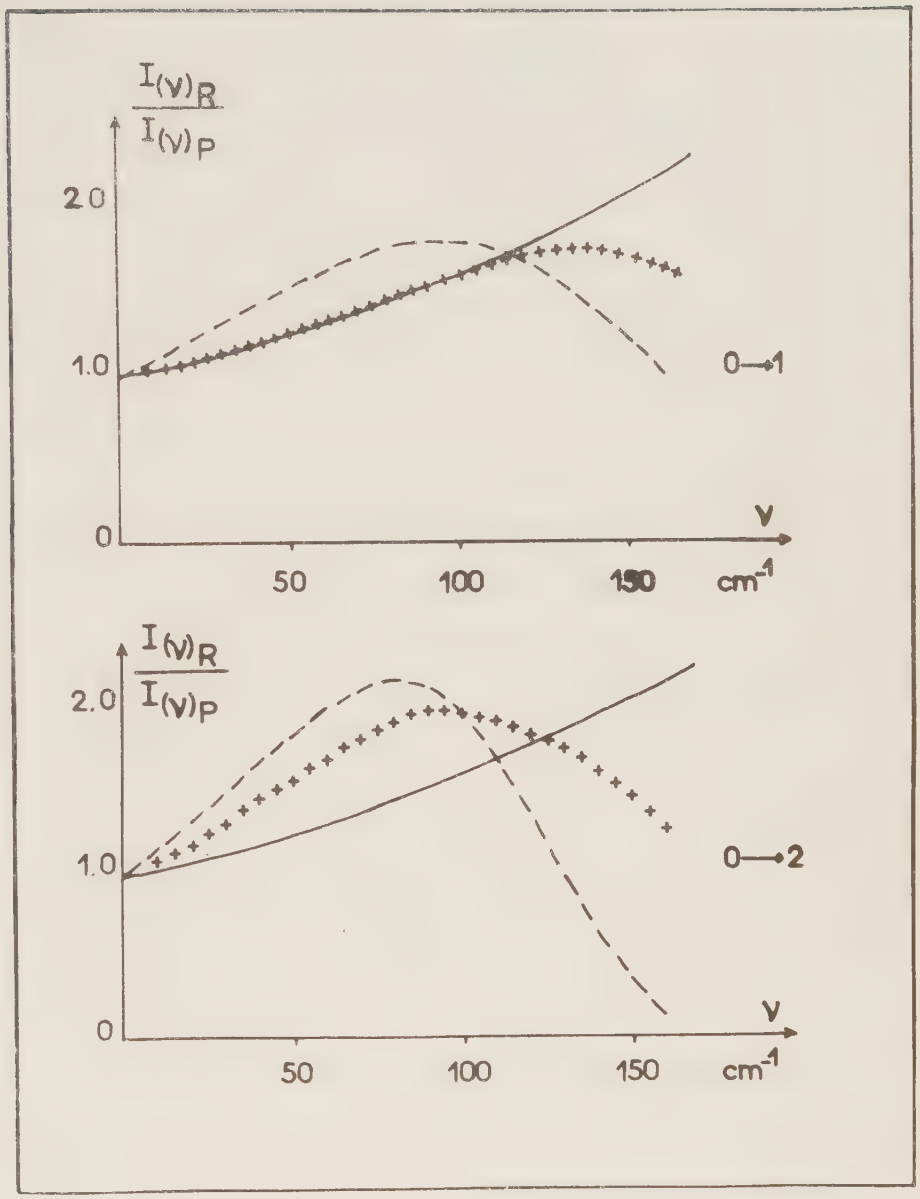



Fig. 18 - Evolution du rapport $\frac{I(\nu)\,R}{I(\nu)\,P}$ pour HCl en solution dans F.C. 75.

———— résultat théorique avec $\alpha = 0$

- - - - - résultat théorique avec $\frac{\alpha}{c} = 0,30\ cm^{-1}$

+ + + + résultat expérimental.

## IV. 1 - B : SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN DES SOLUTIONS DANS $SF_6$ ET FC75

Les spectres de diffusion isotrope $I(\nu)$ correspondant aux transitions $v=0 \rightarrow v=1$ et $\Delta J=0$ sont présentés sur la figure 19. A l'état gazeux sous une atmosphère, on observe les différentes composantes Q dues à l'interaction vibration-rotation, aux fréquences : $\nu = \nu_o - \alpha J (J+1)$ ainsi que quelques raies provenant de l'isotrope 37 du chlore. La largeur apparente de la bande est de l'ordre de 9, 6 $cm^{-1}$. Lorsqu'on ajoute 20 atmosphères de $SF_6$ gazeux, la structure fine disparaît et la demi-largeur passe à 8 $cm^{-1}$. Enfin, pour la solution dans $SF_6$ liquide, on observe une bande dont la demi-largeur n'est plus que de 5, 7 $cm^{-1}$ et qui est beaucoup moins dissymétrique qu'à l'état gazeux. Dans F. C. 75, le profil est analogue et présente une demi-largeur relativement faible, de l'ordre de 6, 5 $cm^{-1}$.

Deux phénomènes peuvent contribuer à ces profils Raman en solution ; d'une part, la distribution de fréquence que nous avons mise en évidence par l'analyse des spectres infrarouges, et, d'autre part, l'interaction J entre la vibration et la rotation.

Pour préciser l'origine de ces profils, nous avons étudié l'évolution des bandes infrarouge et Raman de HCl dans F. C 75 liquide en fonction de la température entre + 24 et - 170°C. Le spectre infrarouge (fig. 6 A) montre que l'effet de température perturbe fortement, comme on pouvait le prévoir, la population des niveaux de rotation. Par contre, il n'affecte pas de façon visible le profil Raman (fig. 6 B), ce qui est contraire à ce que l'on attendait si celui-ci avait pour origine l'interaction vibration-rotation. On doit d'ailleurs souligner l'évolution différente, quand la température diminue, du profil Raman de HCl en solution et à l'état gazeux. Dans ce dernier cas (fig. 6 C) on observe bien un rétrécissement notable de l'enveloppe de la branche Q. Ce résultat expérimental suggère donc que la largeur de la bande Raman dans $SF_6$ est due à la distribution des fréquences de vibration.

Le problème se pose alors de comprendre pourquoi l'effet de l'interaction vibration-rotation ne se manifeste pas sur le spectre de diffusion isotrope en solution alors que, dans les mêmes conditions, on l'observe sur le spectre infrarouge et que dans l'hypothèse de la modulation lente cet effet devrait conduire à une bande Raman plus large que la bande observée.

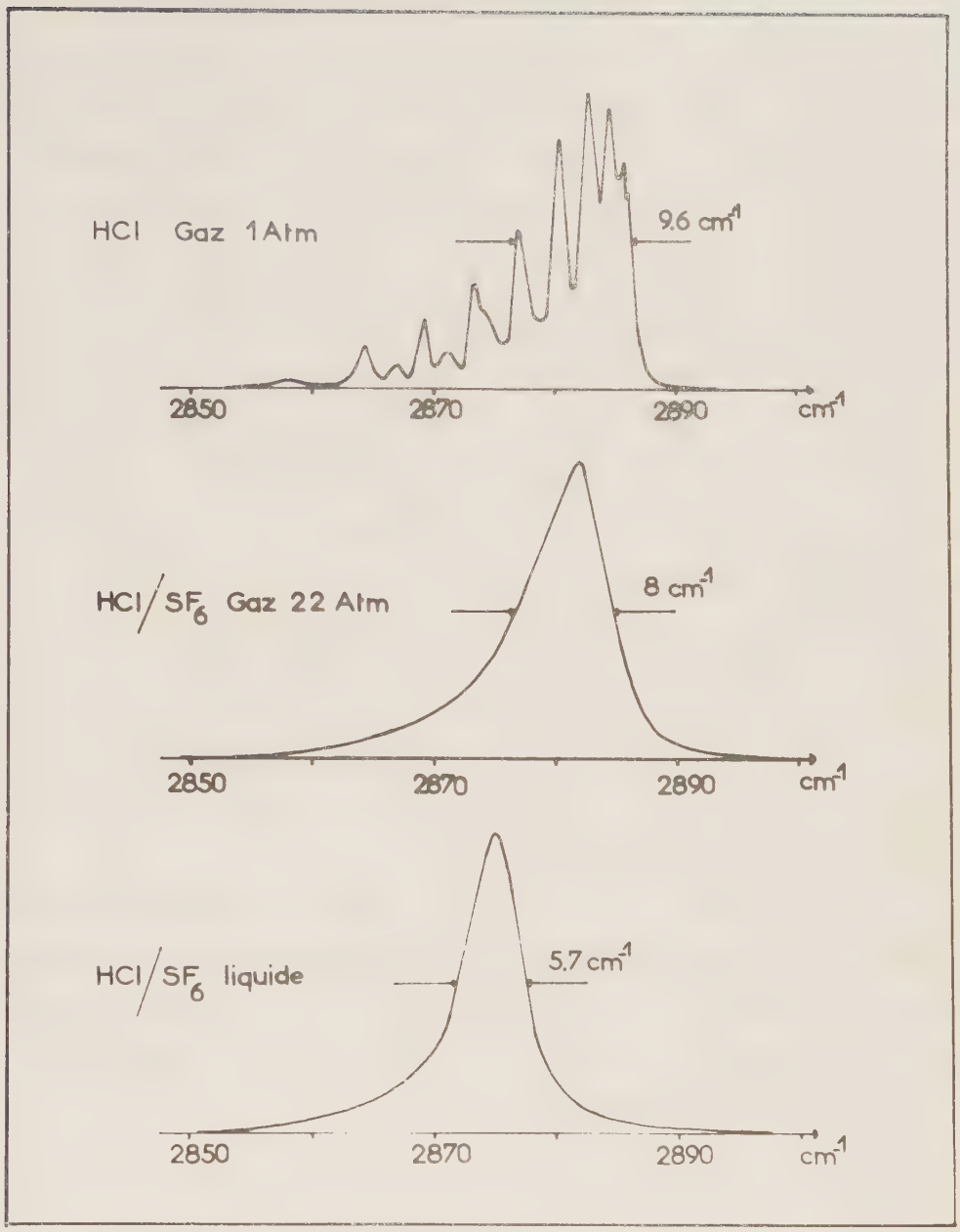



**Fig. 19** - Diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène pour la transition fondamentale de vibration.

A : Gaz sous 1 atmosphère ;
B : Gaz perturbé par 22 atmosphères de $SF_6$
C : HCl en solution dans $SF_6$ liquide
(L'intensité du maximum de chaque bande est ramenée à 1 et la largeur spectrale de fente est de 0, 5 $cm^{-1}$).

Un complément d'analyse expérimentale de ces phénomènes nous est donné en suivant l'évolution du profil isotrope de diffusion de HCl gazeux lorsqu'on le perturbe par des pressions croissantes d'azote. La figure 20 présente les résultats obtenus. En A le spectre du gaz sous une atmosphère est moins bien résolu que sur la figure 19 car la cuve de diffusion employée pour cette étude nous a contraint d'utiliser une largeur spectrale de fente relativement importante ($2 cm^{-1}$). L'introduction d'azote sous pression croissante provoque en premier lieu la disparition de la structure fine par élargissement de chaque composante Q (en B) puis, pour des pressions plus élevées, le spectre se rétrécit, devient symétrique et son maximum se déplace vers les basses fréquences. Or ce rétrécissement ne provient pas d'une diminution du coefficient d'interaction vibration-rotation ; en effet, le spectre d'absorption infrarouge associé à la même transition $v=0 \rightarrow v=1$ et observé dans les mêmes conditions de pression permet, malgré l'élargissement des raies constituant les branches P et R, d'observer encore leur maximum et le coefficient $\alpha$ que l'on peut en déduire est peu différent de celui du gaz non perturbé, (36).

Un phénomène comparable a été observé par May (37) pour la branche Q des molécules CO et $N_2$ à l'état gazeux qui subit un important rétrécissement lorsque la pression augmente.

Une théorie proposée par Alekseev et Sobel'Man (38) semble rendre compte de ces résultats. Ces auteurs montrent que lorsque les fréquences des collisions moléculaires deviennent comparables à l'écart entre les fréquences des différentes composantes de vibration-rotation de la branche Q, il y a modulation rapide et rétrécissement dynamique du profil. On peut étendre ces conclusions aux solutions et admettre que, par suite d'une modulation rapide des transitions de vibration-rotation, l'effet de cette interaction devient très faible. Les profils que nous avons observés traduiraient alors essentiellement l'existence de la distribution de fréquence en solution. Notons que le rétrécissement dynamique des branches P et R des spectres infrarouges, encore appelé modulation rapide des niveaux de rotation (35), ne peut apparaître qu'à des pressions beaucoup plus élevées, car la différence de fréquence entre deux raies consécutives est beaucoup plus grande ($20 cm^{-1}$ environ ). Il doit d'ailleurs en être de même pour les raies des branches O et S du spectre Raman anisotrope où l'écart est de l'ordre de $40 cm^{-1}$.

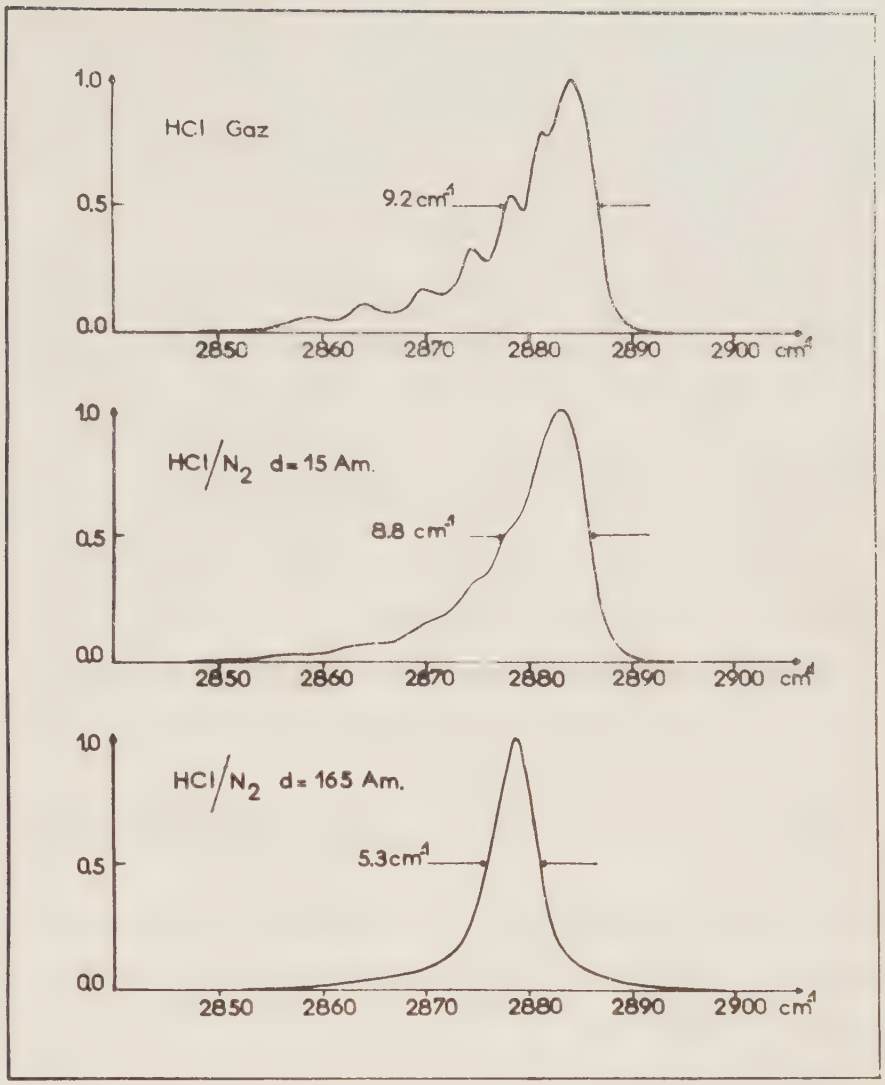



Fig. 20 - Diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène pour la transition fondamentale de vibration.

A : HCl gaz pur sous 1 atmosphère ;
B : HCl gaz perturbé par l'azote (densité de $N_2$ = 15 amagats) ;
C : HCl gaz perturbé par l'azote (densité de $N_2$ = 165 amagats).
(l'intensité du maximum de chaque bande est ramenée à 1 et la largeur spectrale de fente est de 2 $cm^{-1}$).

Signalons d'autre part que Perchard a observé un élargissement de la branche Raman isotrope de HCl par autocompression du gaz (39). Il semble que l'on puisse interpréter ce résultat, apparemment contradictoire avec le nôtre, par des fluctuations d'état vibrationnel dues aux fortes interactions entre les molécules de chlorure d'hydrogène, cet effet masquant le rétrécissement dynamique du profil de vibration-rotation.

## IV. 2 - EFFET DE L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION DE TYPE N ET DES MOMENTS INDUITS DANS LES SOLVANTS PERTURBATEURS.

Les résultats que nous avons obtenus, pour les solutions de chlorure d'hydrogène dans le tétrachlorure de carbone et le dioxyde de soufre liquide, sont portés sur les figures 14 et 15 et les tableaux III et IV. On peut y constater que :

1) Les variations du profil infrarouge lorsqu'on passe de la transition $0 \rightarrow 1$ à $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$, sont très importantes et on voit en particulier que les ailes sont plus marquées sur les bandes harmoniques que sur la fondamentale.

2) L'intensité intégrée des bandes infrarouges définie par :

$$S = \frac{1}{C\ell} \int_{\text{bande}} \log_e \left(\frac{I_o}{I}\right)_\nu \, d\nu \quad \text{exprimée en darks (litre mole}^{-1}\text{ cm}^{-2}\text{)},$$

change lors du passage de l'état gazeux à l'état dissous (tableau III). Celle de la transition fondamentale ($S_{0 \rightarrow 1}$) est plus forte en solution qu'à l'état gazeux alors que pour la première harmonique ($S_{0 \rightarrow 2}$) le résultat inverse est obtenu. Indiquons que dans la littérature on relève seulement la valeur de $S_{0 \rightarrow 1}$ pour HCl dans $CCl_4$ et que celle-ci est en bon accord avec notre résultat (22, 31).

3) La fréquence du maximum du profil isotrope Raman est plus élevée que celle de la bande infrarouge correspondante, et l'écart semble croître quand le solvant devient plus perturbateur (tableau IV).

Ces remarques appellent les commentaires suivants :

Tout d'abord, le premier résultat montre que la simple convolution suggérée par la théorie ne permet pas de rendre compte de l'évolution des profils lorsqu'on passe de la bande fondamentale à ses harmoniques. En particulier on ne peut pas comprendre l'apparition d'une aile marquée sur le spectre $0 \rightarrow 2$ de HCl dans $SO_2$ liquide alors que cette aile n'apparaît presque pas sur le profil $0 \rightarrow 1$. Des calculs récents de Guissani et Leicknam sur les spectres de HCl dans $CCl_4$ conduisent aux mêmes conclusions (6).

TABLEAU III - Intensité intégrée de la bande de HCl (exprimée en litre mole$^{-1}$ cm$^{-2}$ = darks).

| | $S_{0 \rightarrow 1}$ | $S_{0 \rightarrow 2}$ |
|---|---|---|
| Gaz * | 3936 ± 738 | 90 ± 7 |
| Solution Freon 113 | 8308 | 69 |
| Solution $CCl_4$ | 9465 | 46 |

* données de la référence (40).

TABLEAU IV - Fréquence et demi-largeur des profils infrarouge et Raman de HCl en solution.

| | INFRAROUGE ($cm^{-1}$) | | | RAMAN ISOTROPE ($cm^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Solvant | $\nu 01_{IR}$ | $\nu 02_{IR}$ | $\nu 03_{IR}$ | $\nu 01$ Raman | $\Delta\nu\, 1/2$ Isotrope Raman |
| $CCl_4$ | 2830 | 5566 | 8196 | 2835 | 12, 5 |
| $CHCl_3$ | 2814 | 5551 | - | 2823 | 29, 0 |
| $SO_2$ liq | 2797 | 5541 | 8165 | 2810 | 48, 0 |

Nous avons vu que pour les solutions dans les solvants peu perturbateurs, l'insuffisance de la théorie provient essentiellement d'un effet d'interaction vibration-rotation du type J, couplant dans l'expression de l'énergie cinétique les coordonnées d'élongation et de rotation (30). Cet effet, pour les solvants plus perturbateurs ne peut jouer un rôle important car le profil rotationnel observé est très éloigné d'un profil de rotation pure. Par contre, l'existence d'une interaction vibration-rotation de type N due au potentiel d'interaction avec le solvant peut être envisagée (6, 30). On peut se faire une image simple du phenomène en supposant que la barrière de potentiel gênant la rotation est plus faible pour les molécules dans les états vibrationnels excités que dans l'état fondamental, ceci étant susceptible d'expliquer l'apparition d'ailes rotationnelles plus marquées pour les profils harmoniques.

Sans éliminer cette possibilité, une autre ligne d'interprétation est suggérée par les mesures d'intensité. En effet, celles-ci montrent que l'hypothèse d'une absence de moments induits n'est pas vérifiée et qu'en outre l'effet des interactions moléculaires tend à augmenter le moment de la transition $0 \rightarrow 1$ et à diminuer celui de la transition $0 \rightarrow 2$. Dans ces conditions, on peut formuler l'hypothèse d'une corrélation entre le moment induit et l'état rotationnel : pour la transition $0 \rightarrow 1$, les molécules ayant un mouvement de rotation proche d'une libre rotation seraient en faible interaction avec le solvant et auraient un faible moment induit, tandis que celles dont la dynamique orientationnelle est de type diffusionnel en aurait un fort par suite d'interactions plus importantes avec le solvant. Alors, le spectre ne serait plus une simple convolution des profils orientationnel et vibrationnel et la branche centrale serait exaltée aux dépens des ailes. Pour la transition $0 \rightarrow 2$, les interactions moléculaires tendant au contraire à diminuer le moment de transition, le même schéma de raisonnement conduirait à prévoir une augmentation de l'intensité des ailes par rapport à la branche centrale.

Ce résultat est à rapprocher des observations faites sur les solutions où existe un équilibre entre des groupements XH libres et des groupements XH engagés dans une liaison hydrogène. Les moments induits sont très différents pour les deux types de vibrateurs et on observe plus facilement en fondamentale les groupements XH liés et en harmonique les groupements XH libres (41).

L'existence des moments induits pourrait aussi rendre compte de la différence de fréquence observée entre le maximum des bandes infrarouge et Raman

isotrope (tableau IV).

Enfin, ces moments induits affectant différemment les profils infrarouges fondamentaux et harmoniques, la comparaison de leurs maximums ne permet peut-être pas d'évaluer de façon significative les coefficients d'anharmonicité moyens en solution. Bernstein et Perchard (42) ont d'ailleurs signalé que les coefficients d'anharmonicité ainsi calculés sont différents de ceux que l'on peut obtenir en comparant les fréquences de la bande Raman isotrope de HCl et DCl.

A partir des fréquences infrarouges $\nu_{0\,1}$ et $\nu_{0\,2}$ de la bande fondamentale et de sa première harmonique on a la relation (1, 43) :

$$\nu_e x_e = \nu_{0\,1} - \frac{\nu_{0\,2}}{2}$$

$\nu_e$ fréquence harmonique de l'oscillateur XH et $x_e$ coefficient d'anharmonicité

A partir des fréquences $\nu_{XH}$ et $\nu_{XD}$ des bandes Raman isotrope, on trouve (1) :

$$\nu_e x_e = \frac{\rho(\rho\,\nu_{XD} - \nu_{XH})}{2\,[\rho - 1]}$$

où $\rho = \sqrt{\frac{\mu_{XD}}{\mu_{XH}}}$ est la racine carrée du rapport des masses réduites.

Nos résultats, portés sur le tableau V, confirment bien qu'entre les deux déterminations, il existe un désaccord que notre hypothèse d'effet de moments induits est susceptible d'expliquer.

## IV. 3 - REMARQUES CONCERNANT L'ORIGINE DU PROFIL ISOTROPE RAMAN

Dans le cadre de l'analyse que nous avons utilisée, le profil isotrope Raman est simplement la densité de probabilité des fréquences de vibration de la molécule due aux différents environnements à l'état dissous. Nous avons montré que dans cette hypothèse (chapitre I) il y a la relation :

$$G_{V\,0\to1}\ (t)_{XD} = G_{V\,0\to1}\ \left(t \,/\, \sqrt{\frac{\mu_{XD}}{\mu_{XH}}}\right)_{XH}$$

entre les fonctions de corrélation vibrationnelles, ce qui devrait se traduire par un rapport de $\sqrt{\frac{\mu_{XD}}{\mu_{XH}}} = 1,395$ entre les demi-largeurs des bandes de diffusion isotrope du vibrateur HCl et de son homologue deutérié DCl. Les figures 11 et 12

TABLEAU V - Anharmonicités moyennes du chlorure d'hydrogène en solution.

| Solvant | $\nu_e x_e \pm 4cm^{-1}$ IR | $\nu_e x_e \pm 4cm^{-1}$ Raman isotrope |
|---|---|---|
| GAZ ($HCl^{35}$) | 51, 52 | 56, 4 |
| $SF_6$ | 51 | 62, 7 |
| $CCl_4$ | 47, 5 | 59, 5 |
| $SO_2$ | 30 | 64, 2 |
| DCl | 26 | 51, 7 |

TABLEAU VI - Demi-largeur de la diffusion isotrope Raman

| | HCl (en $cm^{-1}$) | | DCl (en $cm^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Solvant | $\nu$ max | $\Delta\nu 1/2$ | $\nu$ max | $\Delta\nu 1/2$ | $\frac{\Delta\nu 1/2 \text{ HCl}}{\Delta\nu 1/2 \text{ DCl}}$ |
| GAZ | 2883, 5 | 9, 0 | 2089, 5 | 6, 7 | 1, 34 |
| $SF_6$ | 2875 | 5, 7 | 2086 | 5, 6 | 1, 02 |
| $CCl_4$ | 2835 | 12, 5 | 2056 | 8, 6 | 1, 45 |
| DCl ou HCl | 2827 | 41, 0 | 2047 | 24, 0 | 1, 71 |
| $SO_2$ | 2810 | 48, 0 | 2040 | 31, 0 | 1, 55 |

et le tableau VI montrent les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Ils nécessitent les commentaires suivants :

- A l'état gazeux et pour les solutions dans $SF_6$, le rapport des demi-largeurs n'a pas de signification simple. En effet, dans le premier cas, cette largeur provient essentiellement de l'effet d'interaction vibration-rotation et de l'effet isotopique des chlores 35 et 37. Dans le second cas, l'effet de l'interaction entre les mouvements est négligeable, mais l'effet isotopique du chlore contribue encore de façon importante à la largeur de cette bande qui n'est que de quelques $cm^{-1}$.

- Dans les autres solvants, il n'en est plus de même car les bandes sont beaucoup plus larges et se prêtent bien à une confrontation avec le résultat théorique. Néanmoins, dans ce cas on observe un rapport $\Delta\nu\frac{1}{2}$ HCl/$\Delta\nu\frac{1}{2}$ DCl nettement différent de 1,395, ce qui permet de conclure que la diffusion isotrope n'est pas rigoureusement assimilable à la distribution des fréquences de vibration.

# CINQUIEME CHAPITRE

## ANALYSE DES PROFILS INFRAROUGE ET RAMAN DU CHLORURE D'HYDROGENE A L'ETAT LIQUIDE PUR ET EN SOLUTION DANS LE CHLORURE DE DEUTERIUM

En milieu liquide pur, il existe un grand nombre de vibrateurs identiques ayant des fréquences extrêmement voisines, ce qui entraîne des possibilités de résonance et donc de désexcitation par passage de l'énergie de vibration d'une molécule à l'autre. Ce phénomène, que l'on peut qualifier d'effet coopératif, influence aussi bien les profils infrarouges que les profils Raman. D'autre part, le coefficient d'absorption par unité de longueur pour une bande de liquide pur peut être très important et la dispersion anormale d'indice devenir très forte ; on montre qu'il en résulte une déformation du profil d'absorption (44). Récemment Fulton a établi que c'était le produit du coefficient d'absorption par l'indice de réfraction qu'il convenait de relier à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment dipolaire (45). Ce second effet n'apparaît pas en diffusion Raman.

On voit donc qu'une théorie construite pour des solutions diluées n'est pas directement applicable au liquide pur. Néanmoins, on peut tenter une

approche de la dynamique moléculaire du chlorure d'hydrogène à l'état liquide pur par la méthode de la dilution isotopique. En effet, en utilisant des solutions de chlorure d'hydrogène dans du chlorure de deutérium, on ne modifie pas le potentiel d'interaction moléculaire mais simplement la masse des molécules perturbatrices. On peut alors espérer, en utilisant une dilution suffisante, d'une part découpler les vibrateurs et d'autre part réduire l'effet d'indice sur les profils infrarouges. On est ramené, dans ces conditions, aux cas des solutions diluées.

Notons toutefois que si les potentiels d'interaction de HCl avec DCl ou de HCl avec HCl sont presque identiques, la dynamique de la cage entourant une molécule de HCl n'est plus la même dans les deux cas. Les fluctuations orientationnelles des molécules de HCl dans le liquide pur et dans la solution isotopique ne sont donc pas rigoureusement semblables.

La méthode de la dilution isotopique, qui est théoriquement applicable à toutes les molécules, est particulièrement bien adaptée à la molécule de chlorure d'hydrogène. En effet, les masses réduites de HCl et de DCl sont très différentes, ce qui se traduit par des spectres de vibration situés dans des régions spectrales très éloignées ; en d'autres termes le "solvant" DCl est très transparent dans le domaine spectral où apparaît le spectre de vibration de HCl. Ceci n'est plus vrai pour la région des basses fréquences correspondant à la rotation pure où les profils ne sont plus assez séparés pour pouvoir être analysés individuellement.

En tenant compte de ces remarques, nous avons enregistré les profils spectraux de HCl liquide pur en absorption infrarouge et en diffusion Raman isotrope et anisotrope, ainsi que les profils de HCl dans DCl. Nous avons également étudié leur évolution en fonction de la température.

Quelques résultats expérimentaux concernant ce problème ont déjà été publiés. Perchard a tenté, par spectroscopie Raman, de séparer les contributions vibrationnelles et rotationnelles afin de déterminer le temps de corrélation orientationnel et la moyenne quadratique du couple qui s'oppose à la rotation pour l'état liquide pur (39). Nos résultats sont en bon accord avec les siens. En outre Wang et Fleury, plus particulièrement intéressés par le spectre Raman de HCl solide, ont également enregistré le profil du liquide pur pour suivre son évolution lors du changement de phase (46) ; mais la présentation de leurs résultats ne permet pas une comparaison précise avec les nôtres.

## V. 1 - EFFET COOPERATIF ET EFFET D'INDICE SUR LES PROFILS SPECTRAUX DU LIQUIDE PUR

Les deux effets peuvent être mis en évidence par la comparaison des profils de HCl liquide pur et de HCl en dilution isotopique.

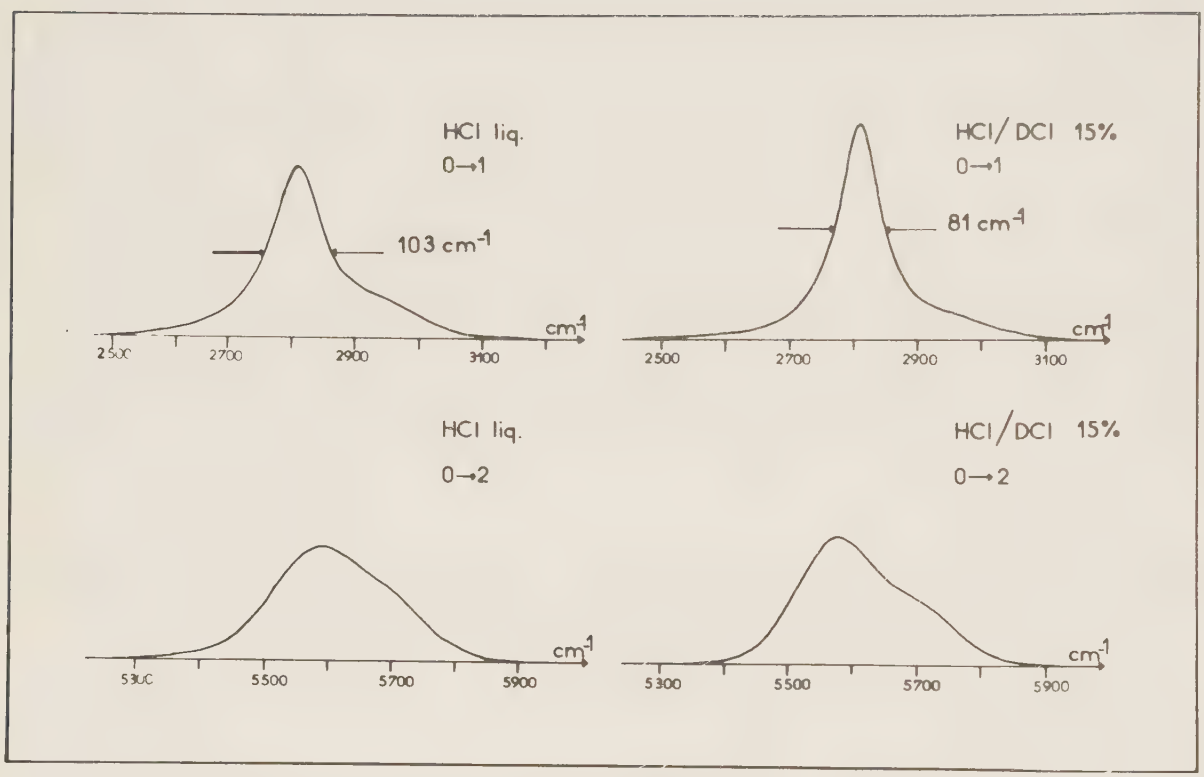
Sur les figures 21 et 22 sont portés les résultats expérimentaux obtenus à 22°C. On voit que les spectres Raman isotropes et anisotropes sont plus étroits pour la solution isotopique que pour le liquide pur ; ce phénomène particulièrement net sur le profil isotrope dont la largeur passe de 51 à 41 $cm^{-1}$ montre bien qu'en découplant les vibrateurs on diminue l'importance des fluctuations vibrationnelles.

Il est plus difficile de mettre en évidence, par simple comparaison des spectres, l'effet d'indice sur les profils infrarouges. Toutefois, on peut remarquer que la bande infrarouge liée au produit $G_V(t)\, G_R(t)$ doit être plus étroite que la bande Raman anisotrope qui est associée au produit $G_V(t)\, G_{2R}(t)$. C'est bien ce qui est observé pour la solution isotopique ; par contre pour le liquide pur les deux profils ont des largeurs très voisines. Cette "trop grande largeur" du profil infrarouge de HCl liquide pur doit provenir de l'effet d'indice et nous pouvons l'évaluer à 10 %.

## V. 2 - ANALYSE DES FLUCTUATIONS ORIENTATIONNELLES ET VIBRATIONNELLES DU CHLORURE D'HYDROGENE EN SOLUTION ISOTOPIQUE

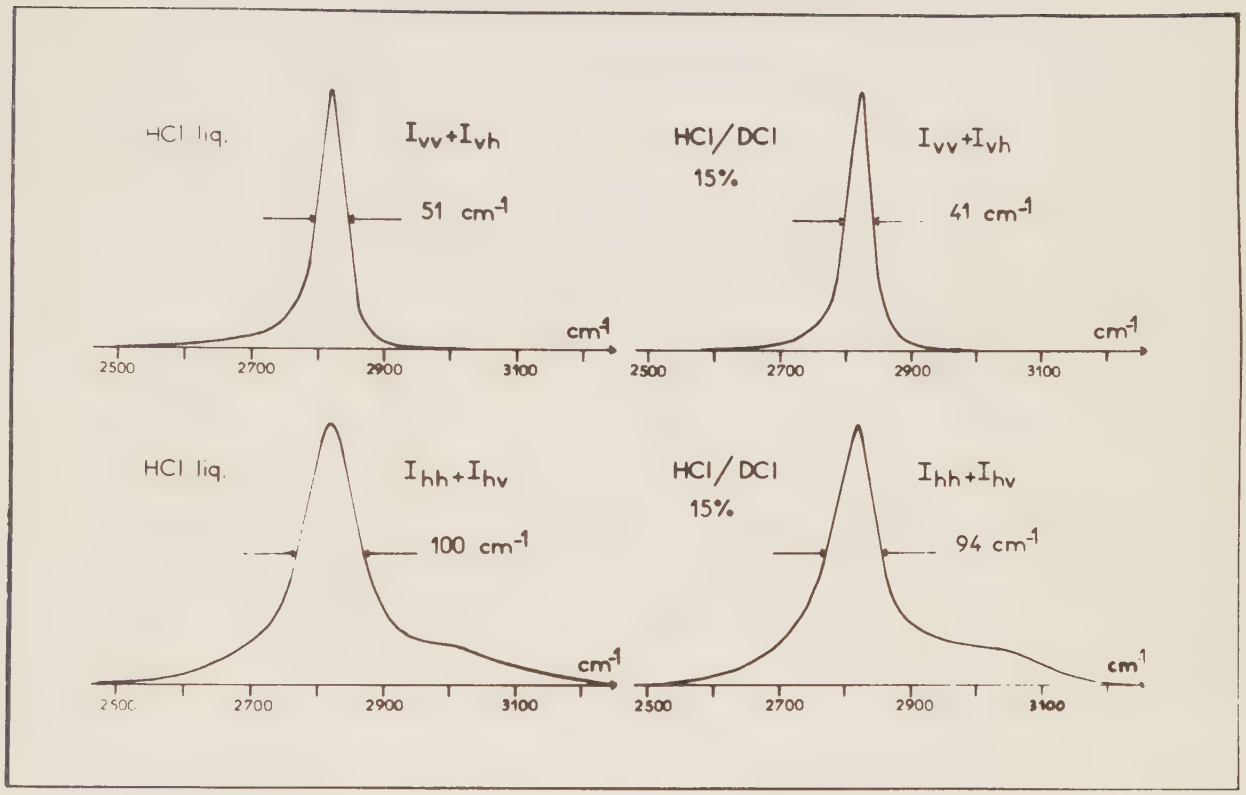
Les profils spectraux du chlorure d'hydrogène en solution dans le chlorure de deutérium peuvent être analysés de la même façon que ceux des solutions dans un solvant polaire. Les spectres infrarouges associés aux transitions vibrationnelles $v=0 \rightarrow v=1$ et $v=0 \rightarrow v=2$ (fig. 21) et le spectre Raman isotrope (fig. 22) de HCl dans DCl, présentent d'ailleurs de grandes analogies avec ceux de HCl dans $SO_2$ (fig. 15).

Dans ces conditions, les conclusions que nous avons données au chapitre IV valent encore : le spectre de diffusion isotrope doit être relié aux fluctuations vibrationnelles, le spectre infrarouge et le spectre de diffusion anisotrope dépendent à la fois des fluctuations vibrationnelles et orientationnelles, enfin l'évolution du profil infrarouge lors du passage de la transition fondamentale à son harmonique peut s'expliquer par un effet de moment induit responsable de l'apparition d'une aile R plus marquée sur la transition $0 \rightarrow 2$ que sur la transition $0 \rightarrow 1$.




SPECTRES INFRAROUGE A T = 22 °C

Fig. 21 - Spectres infrarouges fondamentaux et harmoniques de HCl et de HCl/DCl à la température ordinaire.




SPECTRES RAMAN A T = 22°C

Fig. 22 - Spectres de diffusion isotrope et anisotrope Raman de HCl et de HCl/DCl à la température ordinaire.

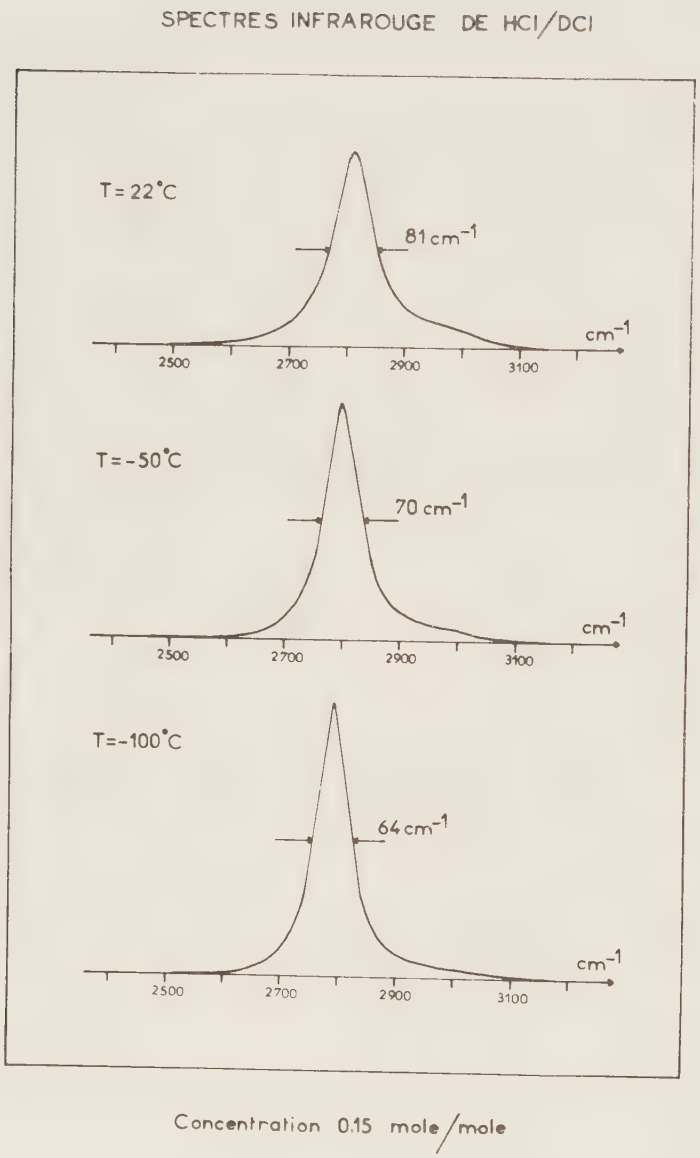



Fig. 23 - Evolution du profil infrarouge associé à la transition fondamentale de HCl/DCl en fonction de la température

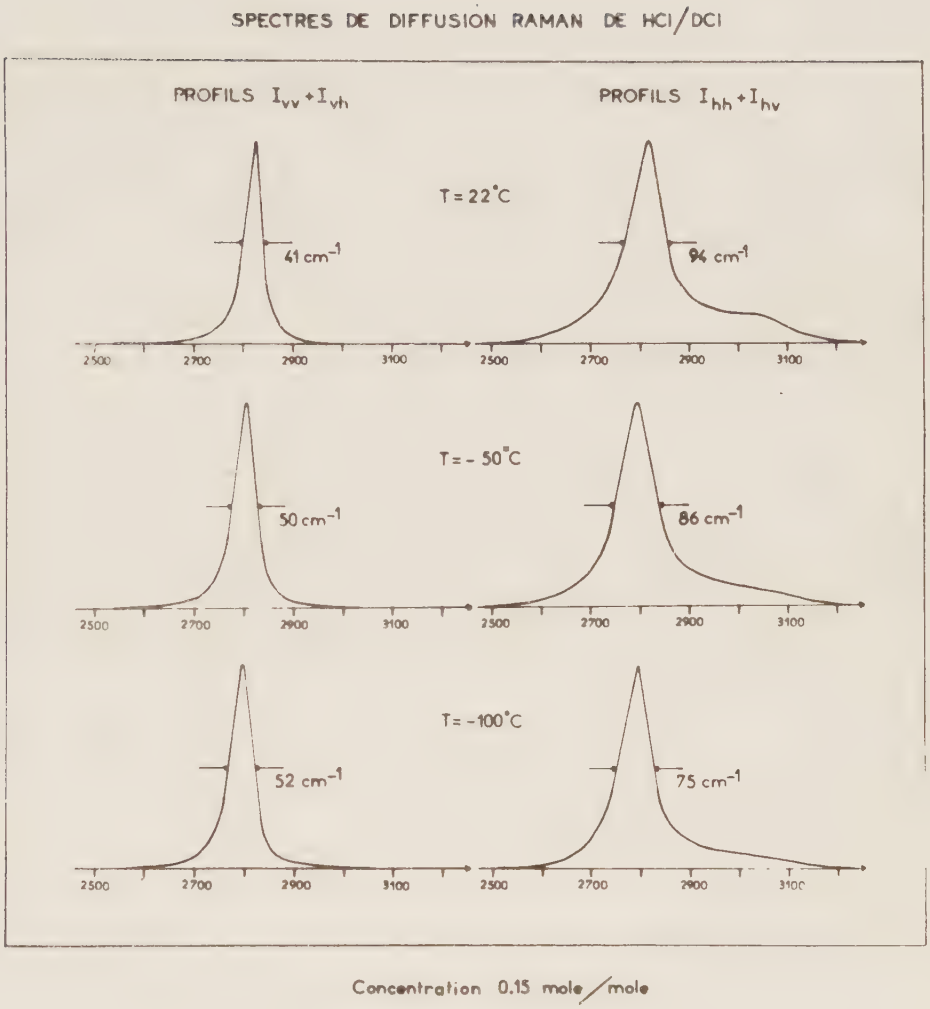



Fig. 24 - Evolution des profils isotrope et anisotrope de diffusion Raman de HCl/DCl en fonction de la température.

Afin de compléter cette analyse, nous avons suivi l'évolution des différents profils lorsque l'on fait varier la température. Sur la figure 23 est portée l'évolution du profil infrarouge entre 22°C et - 100°C et sur la figure 24 l'évolution, dans les mêmes conditions, des diffusions isotropes et anisotropes.

On constate que par abaissement de la température, les profils infrarouge et anisotrope Raman ont une évolution identique : en particulier, la demi-largeur diminue et l'aile de haute fréquence (assimilable à l'aile R en infrarouge et à l'aile S en Raman) est de moins en moins marquée. Ces phénomènes facilement prévisibles traduisent une diminution des fluctuations orientationnelles. Notons toutefois qu'à très basse température, au voisinage du changement de phase, ces ailes ne disparaissent pas totalement.

Par contre, la demi-largeur du profil de diffusion isotrope augmente quand la température diminue. On peut alors penser qu'il y a formation d'agrégats moléculaires ayant pour effet d'augmenter la distribution des fréquences de vibration.

Quoi qu'il en soit, on voit qu'il n'est pas possible d'analyser les profils en admettant simplement à la suite de Rakov (47) que la contribution vibrationnelle est indépendante de la température. Dans le cas présent, l'influence de la température sur les contributions vibrationnelles et rotationnelles est du même ordre de grandeur mais de sens opposé.

# CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce mémoire une approche de la dynamique du chlorure d'hydrogène en solution par l'analyse des profils spectraux infrarouge et Raman. Pour ce faire, nous avons confronté les principales données théoriques concernant les formes des bandes de vibration infrarouge et Raman avec l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenu.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les récents résultats théoriques dus principalement à Bratos et coll. et dans le deuxième, nous avons présenté l'ensemble de nos travaux expérimentaux en précisant les conditions, souvent très délicates, de leur obtention.

Ce travail expérimental concerne la molécule de chlorure d'hydrogène et, éventuellement, de chlorure de deutérium, en solution dans divers solvants plus ou moins perturbateurs. Nous avons enregistré pour chaque solution le spectre infrarouge correspondant aux transitions vibrationnelles $v = 0 \longrightarrow v = 0$, $v = 0 \longrightarrow v = 1$, $v = 0 \longrightarrow v = 2$, $v = 0 \longrightarrow v = 3$, ainsi que le spectre de diffusion Raman associé à la transition $v = 0 \longrightarrow v = 1$.

La confrontation de cet ensemble expérimental avec la théorie de Bratos et coll. nous a conduits à présenter, dans les chapitres III et IV, les conclusions suivantes :

A- Bien que les profils d'absorption infrarouge du chlorure d'hydrogène en solution soient surtout déterminés par la dynamique orientationnelle de la molécule, on ne peut pas négliger l'effet des fluctuations vibrationnelles. Cet effet se manifeste par un profil Raman isotrope dont la largeur n'est pas négligeable et par une variation des profils infrarouges de la même solution

avec le nombre quantique de vibration. La théorie, qui fait intervenir ces deux types de fluctuation, permet de rendre compte, au moins qualitativement, de nos résultats expérimentaux.

B - Toutefois, l'analyse plus fine des profils que nous avons observés montre également que l'on ne peut pas négliger l'interaction vibration-rotation alors que, par hypothèse, la théorie n'en tient pas compte. Nous avons montré en particulier que, dans les solvants peu perturbateurs, il persiste une interaction analogue à celle de l'état gazeux. Cette interaction se traduit dans les spectres infrarouges par une dissymétrie des bandes qui nous a permis de la mettre en évidence. Par contre, elle n'a pas d'effet notable sur les profils isotropes Raman par suite du phénomène de rétrécissement dynamique. Ce dernier phénomène s'observe également à l'état gazeux si l'on perturbe HCl par un gaz inerte sous pression. Dans les solvants plus perturbateurs, l'évolution de la forme de la bande avec le nombre quantique de vibration nous a conduits à supposer qu'il existe une interaction vibration-rotation venant du potentiel intermoléculaire ou encore que le moment induit voit ses fluctuations liées à l'état rotationnel de la molécule.

Enfin, nous avons proposé, dans le cinquième chapitre, une méthode d'analyse de la dynamique moléculaire de l'état liquide pur en utilisant la dilution isotopique. A cette occasion, nous avons montré que les fluctuations vibrationnelles, comme les fluctuations rotationnelles, ne sont pas indépendantes de la température. Lorsque celle-ci diminue, les fluctuations orientationnelles décroissent alors que les fluctuations vibrationnelles augmentent.

Nous pouvons donc conclure que nos résultats expérimentaux, enregistrés dans un grand domaine de fréquences et pour divers types de perturbations, permettent de tester très valablement les théories des profils spectraux proposées dans la littérature. La théorie de Bratos et coll., qui est actuellement la plus complète, permet d'analyser beaucoup de nos résultats mais les hypothèses à partir desquelles elle a été développée sont trop restrictives pour conduire à un excellent accord avec l'ensemble de nos données expérimentales. Il faudrait, pour parfaire cet accord, introduire dans cette théorie les effets d'interaction vibration-rotation et tenir compte d'une éventuelle fluctuation des moments induits.

# APPENDICE

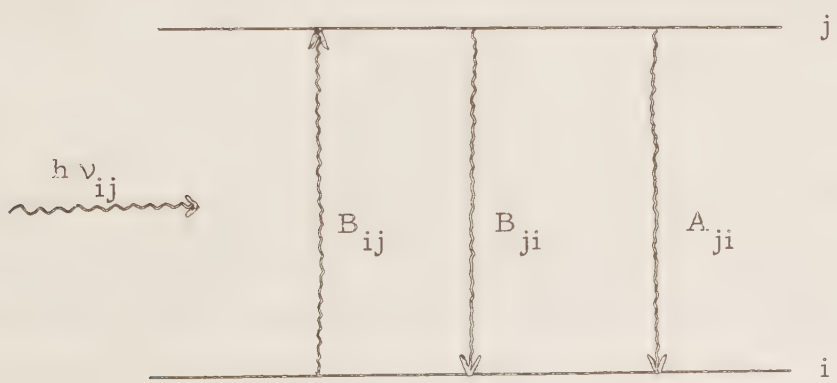
## THEORIE DU PROFIL ROTATIONNEL INFRAROUGE D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE DANS L'HYPOTHESE D'UNE MODULATION LENTE DES NIVEAUX DE ROTATION

Considérons une transition entre deux niveaux d'énergie i et j. L'interaction matière rayonnement conduit à une absorption liée à $B_{ij}$, à une émission induite liée à $B_{ji}$ et à une émission spontannée dépendant de $A_{ji}$, c'est-à-dire aux trois coefficients d'Einstein associés.

L'émission spontannée est tout à fait négligeable aux fréquences de la spectroscopie infrarouge. En outre il existe la relation :

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji}$$

entre les coefficients d'absorption et d'émission induite et les facteurs de dégénérescence $g_i$ et $g_j$.



## I - CALCUL DE L'EXPRESSION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION MOLECULAIRE

Le nombre de photons absorbés par unité de temps est :

$$\mathcal{N} = B_{ij}\ \rho(\nu_{ij})\ N_i - B_{ji}\ \rho(\nu_{ij})\ N_j$$

où $\rho(\nu_{ij})$ est la densité d'énergie radiante, $N_i$ et $N_j$ les populations des deux niveaux.

L'énergie absorbée par unité de temps et par mole, pour cette transition est :

$$W = \frac{\mathcal{N} h\nu_{ij}}{N}$$ **N** étant le nombre total de molécules.

$$W = \frac{h\nu_{ij}\rho(\nu_{ij})}{N} \quad B_{ij}\left[N_i - \frac{g_i}{g_j}\ N_j\right]$$

Nous pouvons exprimer le coefficient d'absorption d'Einstein en unité MKSA :

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3h^2(4\pi\ \epsilon_o)}\ \mu_{ij}^2$$

où $\mu_{ij}$ est le moment de transition entre l'état i et l'état j. Alors :

$$W = \frac{8\pi^3}{3h^2(4\pi\ \epsilon_o)}\ \mu_{ij}^2\ \rho(\nu_{ij})\ \frac{1}{N}\left[N_i - \frac{g_i}{g_j}\ N_j\right]\ h\nu_{ij}$$

que nous pouvons exprimer en fonction de la pulsation $\omega = 2\pi\nu$ étant donné que $2\pi\rho(\omega_{ij}) = \rho(\nu_{ij})$

où $\rho(\omega_{ij})$ est la densité d'énergie radiante par unité de pulsation.

$$W = \frac{8\pi^3}{3h(4\pi\ \epsilon_o)}\ \mu_{ij}^2\ \omega_{ij}\ \rho(\omega_{ij})\ \frac{1}{N}\left[N_i - \frac{g_i}{g_j}\ N_j\right]$$

Au niveau macroscopique, pour un petit élément absorbant d'épaisseur $d\ell$, on montre que :

$$\int \kappa(\omega)\, d\omega = -\frac{1}{C.I}\int \frac{dI(\omega)}{d\ell}\, d\omega$$

Où $\kappa(\omega)$ est le coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert (appelé encore section de capture moléculaire) C la concentration et I l'intensité du rayonnement, ou flux d'énergie que reçoit l'échantillon par unité de temps et de pulsation.

Cette intensité est supposée constante dans le domaine spectral d'absorption.

Alors : $\int \frac{dI(\omega)}{d\ell}\, d\omega = - C.I. \int \kappa(\omega)\, d\omega = - W.S.C.$

si S est la surface éclairée de l'échantillon.

$$\int \kappa(\omega)\, d\omega = \frac{W.S}{I} = \frac{8\pi^3}{3h(4\pi\varepsilon_o)}\, \mu_{ij}^2\, \rho(\omega_{ij})\, \frac{1}{N.I}\left[N_i - \frac{g_i}{g_j} N_j\right] \omega_{ij}.S$$

or la densité d'énergie radiante s'exprime par $\rho(\omega_{ij}) = \frac{I}{S.c}$ ou c est la vitesse de la lumière. Donc :

$$\int \kappa(\omega)\, d\omega = \frac{8\pi^3}{3hc\,(4\pi\varepsilon_o)}\, \mu_{ij}^2\, \frac{N_i}{N}\left[1 - \frac{g_i}{g_j}\,\frac{N_j}{N_i}\right] \omega_{ij}$$

En prenant une distribution des populations de Boltzman

$$\frac{g_i N_j}{g_j N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{kT}\right)$$

$$\int \kappa(\omega)\, d\omega = \frac{8\pi^3}{3hc(4\pi\varepsilon_o)}\, \mu_{ij}^2\, \frac{N_i}{N}\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{kT}\right)\right] \omega_{ij}$$

Pour une bande dont la largeur est infiniment petite, nous pouvons utiliser le formalisme de Dirac et écrire :

$$\kappa(\omega) = \frac{4\pi^2\omega\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]}{3\hbar c\,(4\pi\varepsilon_o)}\, \mu_{ij}^2\, \frac{N_i}{N}\, \delta(\omega-\omega_{ij})$$

Au lieu de considérer la section de capture $\kappa(\omega)$, Gordon utilise ce qu'il appelle la densité spectrale $I(\omega)$* (3)

$$I(\omega) = \frac{\kappa(\omega)\, 3\hbar c\,(4\pi\varepsilon_o)}{4\pi^2\omega\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]} = \mu_{ij}^2\, \frac{N_i}{N}\, \delta(\omega-\omega_{ij})$$

---

*Nous avons conservé cette notation introduite par Gordon bien qu'elle soit susceptible d'introduire une confusion avec l'intensité du rayonnement qui est également notée $I(\omega)$.

Si maintenant on considère une bande d'absorption relativement large, on peut supposer qu'elle résulte d'une somme de transitions élémentaires et écrire :

$$I(\omega) = \sum_{ij} \frac{N_i}{N} \mu_{ij}^2 \delta(\omega - \omega_{ij})$$

C'est à partir de cette relation que Gordon montre que la densité spectrale ainsi définie est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment de transition (chapitre I).

Remarquons que pour des bandes situées à des pulsations relativement élevées (moyen et proche infrarouge) le terme $\omega\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]$ est constant dans le domaine spectral d'absorption. Il en résulte que $I(\omega)$ et $K(\omega)$ sont proportionnels. Il n'en est plus de même si l'on considère des bandes situées dans le lointain infrarouge.

## II - CALCUL DE L'INTENSITE DES RAIES R ET P EN L'ABSENCE D'INTERACTION VIBRATION-ROTATION

### A : Expression quantique

- Pour la branche R il s'agit de transitions entre les états $0 \longrightarrow v$ de vibration et $J \longrightarrow J+1$ de rotation :

Alors $\omega_{ij} = \omega_{0v} + 4\pi B(J+1)$

avec $B = \frac{\hbar}{4\pi I}$ , I étant le moment d'inertie et $\omega_{0v}$ la pulsation de vibration.

$\mu_{ij}^2 = \mu_{0v}^2 \left(\frac{J+1}{2J+1}\right)$ ou $\mu_{0v}$ est le moment de transition vibrationnel (48)

$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Z(T)} \exp -\left(\frac{E_i - E_o}{kT}\right)$ où Z est la fonction de partition rotationnelle si l'on suppose que les niveaux de vibration sont suffisamment écartés pour que seul le niveau fondamental soit peuplé à la température ordinaire.

$$Z(T) = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp -\left[\frac{2\pi B\hbar J(J+1)}{kT}\right] dJ = \frac{kT}{2\pi B\hbar}$$

Ce qui conduit à

$$I(\omega)_R = \frac{K(\omega)\, 3\hbar c\, (4\pi\varepsilon_o)}{4\pi^2 \omega\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]} = \sum_J \mu_{0v}^2 (J+1) \frac{2\pi B\hbar}{kT} \exp\left[-\frac{2\pi B\hbar J(J+1)}{kT}\right] \delta\left(\omega - \omega_{0v} - 4\pi B(J+1)\right)$$

- Pour la branche P, il s'agit de transitions entre les états de vibration $0 \rightarrow v$ et $J+1 \rightarrow J$ de rotation.

Alors $\omega_{ij} = \omega_{0v} - 4\pi B (J+1)$

$$\mu_{ij}^2 = \mu_{0v}^2 \left( \frac{J+1}{2\ J+3} \right)$$

Ce qui conduit à :

$$I(\omega)_P = \frac{\kappa(\omega)\, 3\hbar c\, (4\pi\varepsilon_o)}{4\pi^2 \omega \left[ 1-\exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}) \right]} = \sum_J \mu_{0v}^2 (J+1) \frac{2\pi B\hbar}{kT} \exp\left(-\frac{2\pi B\hbar (J+1)(J+2)}{kT}\right)$$

$$\delta\left(\omega - \omega_{0v} + 4\pi B(J+1)\right)$$

B : Passage à la limite semi-quantique

Le passage à la limite semi-quantique consiste à considérer J comme une variable continue et à écrire :

$$I(J)dJ = I(J) \frac{dJ}{d\omega} d\omega = I(\omega)\, d\omega$$

Ceci permet de passer du spectre discret à son enveloppe en utilisant la notion de modulation lente des niveaux de rotation.

- Pour la branche R :

$$I(\omega)_R = \frac{2\pi B\hbar}{kT} \mu_{0v}^2 \int (J+1) \exp\left[\left(-\frac{2\pi B\hbar}{kT}\right) J(J+1)\right] \delta\left(\omega - \omega_{0v} - 4\pi B(J+1)\right) \frac{dJ}{d\omega_{ij}} d\omega_{ij}$$

avec $\frac{dJ}{d\omega_{ij}} = \frac{1}{4\pi B}$ $\qquad J+1 = \frac{\omega_{ij} - \omega_{0v}}{4\pi B}$ $\qquad J = \frac{\omega_{ij} - \omega_{0v}}{4\pi B} - 1$

Soit encore $I(\omega)_R = \frac{2\pi B\hbar}{kT} \mu_{0v}^2 \int \frac{\omega_{ij}-\omega_{0v}}{(4\pi B)^2} \exp - \frac{2\pi B\hbar}{kT} \left[\frac{\omega_{ij} - \omega_{0v}}{4\pi B}\right] \left[\frac{\omega_{ij} - \omega_{0v}}{4\pi B} -$

$$\delta(\omega - \omega_{ij})\, d\omega_{ij}$$

sachant que $\frac{\hbar}{B} = 4\pi I$ et avec $\omega > \omega_{0v}$

$$I(\omega)_R = \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega-\omega_{0v})\exp -\frac{I(\omega-\omega_{0v})^2}{2kT}\exp\frac{\hbar(\omega-\omega_{0v})}{2kT}$$

- Pour la branche P :

$$I(\omega)_P = \frac{2\pi B\hbar}{kT}\,\mu_{0v}^2\int (J+1)\exp\left[-\frac{2\pi B\hbar}{kT}(J+1)(J+2)\right]\delta\left[\omega-\omega_{0v}+4\pi B(J+1)\right]\frac{dJ}{d\omega_{ij}}\,d\omega_{ij}$$

avec $\frac{dJ}{d\omega_{ij}} = -\frac{1}{4\pi B}$ $\qquad (J+1) = \frac{\omega_{0v}-\omega_{ij}}{4\pi B}$ $\qquad J+2 = \frac{\omega_{0v}-\omega_{ij}}{4\pi B}+1$

alors $I(\omega)_P = \frac{2\pi B\hbar}{kT}\,\mu_{0v}^2\int\frac{(\omega_{0v}-\omega_{ij})}{(4\pi B)^2}\exp -\frac{2\pi B\hbar}{kT}\left(\frac{\omega_{0v}-\omega_{ij}}{4\pi B}\right)\left(\frac{\omega_{0v}-\omega_{ij}}{4\pi B}+1\right)$

$$\delta(\omega+\omega_{ij})\,d\omega_{ij}$$

d'où l'on tire sachant que $\omega < \omega_{0v}$

$$I(\omega)_P = \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega_{0v}-\omega)\exp -\frac{I(\omega_{0v}-\omega)^2}{2kT}\exp\frac{\hbar(\omega-\omega_{0v})}{2kT}$$

C : Passage à la limite classique

Le passage à la limite classique consiste à faire tendre $\hbar$ vers zéro. Alors :

$$I(\omega)_R = \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega-\omega_{0v})\exp -\frac{I(\omega-\omega_{0v})^2}{2kT}$$

$$I(\omega)_P = \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega-\omega_{0v})\exp -\frac{I(\omega_{0v}-\omega)^2}{2kT}$$

On a donc éliminé les termes de la correction semi-quantique $\exp \frac{\hbar(\omega - \omega_{ov})}{2kT}$ qui différencient les profils des branches P et R.

## III - RELATIONS ENTRE LE SPECTRE DE ROTATION PURE ET LE SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION

### A : Comparaison des profils

Ces résultats conduisent au spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique, constitué de deux branches, une aile P correspondant à $\Delta J=-1$ et une aile R correspondant à $\Delta J=+1$.

On peut aussi appliquer ces résultats au spectre de rotation pure en considérant que la branche R correspond à l'absorption et la branche P à l'émission induite, et en posant $\omega_{0v} = 0$.

En faisant le changement de variable $\omega - \omega_{0v} = \omega$, on voit immédiatement que :

$$I(\omega)_R \propto I(\omega)_\rho$$

où $I(\omega)_R$ représente la densité spectrale de la branche R et $I(\omega)_\rho$ la densité spectrale de la rotation pure.

D'autre part .

$$I(\omega)_\rho = \frac{\kappa(\omega)_\rho}{\omega\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]}$$

et

$$I(\omega)_R = \frac{\kappa(\omega)_R}{\bar{\omega}_R}$$

où $\bar{\omega}_R$ est la pulsation moyenne de la branche R $(\bar{\omega}_R \neq \omega_{0v})$

Il vient donc :

$$\frac{\kappa(\omega)_\rho}{\omega\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]} \propto \kappa(\omega)_R$$

Dans l'hypothèse classique, cette relation devient :

$$\frac{\kappa(\omega)_\rho}{\omega^2} \propto \kappa(\omega)_R$$

B - Comparaison des maximums de vibration-rotation et de rotation pure dans l'hypothèse de la modulation lente des niveaux de rotation (Spectre classique avec correction semi-quantique)

Dans cette hypothèse, J devient une variable continue et le maximum des bandes est obtenu en dérivant les expressions correspondantes de $\kappa(\omega)$.

Pour l'aile R :

$$\kappa(\omega)_R \propto \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega-\omega_{0v})\exp-\frac{I(\omega-\omega_{0v})^2}{2kT}\exp\frac{\hbar(\omega-\omega_{0v})}{2kT} \quad \text{et}$$

$$\frac{d\,\kappa(\omega)_R}{d\omega}=0 \quad \text{conduit à :} \quad (\omega)_{R\max}-\omega_{0v}=\pi B+\pi\sqrt{B^2+\frac{8BkT}{h}}$$

Pour l'aile P :

$$\kappa(\omega)_P \propto \frac{I}{2kT}\,\mu_{0v}^2\,(\omega_{0v}-\omega)\exp-\frac{I(\omega_{0v}-\omega)^2}{2kT}\exp-\frac{\hbar(\omega_{0v}-\omega)}{2kT}$$

et $\dfrac{d\,\kappa(\omega)_P}{d\omega}=0$ conduit à : $\omega_{0v}-(\omega)_{P\max}=-\pi B+\pi\sqrt{B^2+\dfrac{8BkT}{h}}$

nous pouvons alors calculer l'écart entre le maximum de l'aile P et le maximum de l'aile R :

$$\Delta\omega_{PR\max}=\omega_{R\max}-\omega_{P\max}=2\pi\sqrt{B^2+\frac{8BkT}{h}}$$

Pour la région de la rotation pure :

$$\kappa(\omega)_\rho \propto \left[\frac{I}{2kT}\,\mu_{00}^2\;\omega^2\exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right)\exp\frac{\hbar\omega}{2kT}\right]\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]$$

et $\dfrac{d\,\kappa(\omega)_\rho}{d\omega}=0$ conduit à la relation :

$$B = \frac{\hbar \omega^2 \rho_{max} \left[ 1 - \exp - \left( \frac{\hbar \omega \rho_{max}}{kT} \right) \right]}{2\pi \left[ (4kT + \hbar \omega \rho_{max}) - (4kT - \hbar \omega \rho_{max}) \exp\left( - \frac{\hbar \omega \rho_{max}}{kT} \right) \right]}$$

on peut alors pour un $\omega \rho_{max}$ donné, calculer B et remonter à $\Delta \omega_{PRmax}$.

Passant à la limite classique, on obtient :

$$\Delta \omega_{PR\,max} = 2\sqrt{\frac{kT}{I}}$$

$$\omega \rho_{max} = \sqrt{3}\sqrt{\frac{kT}{I}}$$

$\omega \rho_{max}$ est le maximum de la bande de rotation pure.

donc

$$\Delta \omega_{PR\,max} = \frac{2}{\sqrt{3}}\ \omega \rho_{max}$$

## IV - ANALYSE DU RAPPORT DE L'INTENSITE DES AILES R ET P

A partir des expressions de $I(\omega)_R$ et de $I(\omega)_P$, et en faisant pour la branche R le changement de variable $\omega - \omega_{0v}$ en $\omega$ et pour la branche P $\omega_{0v} - \omega$ en $\omega$ ; on peut étudier le rapport :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P}$$

### A - Hypothèse de la limite classique sans interaction vibration-rotation

En limite classique pour des fréquences symétriques, on trouve :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P} = 1$$

### B - Hypothèse de la limite semi-quantique sans interaction vibration-rotation

Dans cette hypothèse, on obtient :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P} = \exp \frac{\hbar \omega}{kT}$$

Gordon (3) a d'ailleurs montré que cette expression reste valable même si la modulation des niveaux de rotation n'est pas lente.

C - Hypothèse de la limite semi-quantique en tenant compte de l'interaction vibration-rotation

Nous avons vu que :

$$I(\omega)_R = \frac{2\pi B_o \hbar}{kT} \mu^2_{0v} \int (J+1) \exp -\left[ \frac{2\pi B_o \hbar}{kT} J(J+1) \right] \delta\left(\omega - \omega_R(J)\right) \frac{dJ}{d\omega_R} d\omega_R$$

si $B_o$ est la constante rotationnelle correspondant au niveau fondamental de vibration. Pour la transition $J \rightarrow J+1$

$$\omega_R(J) = 2\pi B_v (J+1)(J+2) - 2\pi B_o J(J+1)$$

si $B_v$ est la constante rotationnelle dans l'état v de vibration

$$B_v = B_e - \alpha(v+\frac{1}{2})$$

avec $\alpha$ = coefficient d'interaction vibration-rotation et $B_e$ = constante rotationnelle à l'équilibre. On peut alors exprimer J en fonction de $\omega_R$ car :

$$\alpha v J^2 - J(2B_o - 3\alpha v) - 2B_o + 2\alpha v + \frac{\omega_R}{2\pi} = 0$$

donc $J = \dfrac{2B_o - 3\alpha v - \sqrt{\Delta}}{2\alpha v}$ et $dJ = \dfrac{d\omega_R}{2\pi\sqrt{\Delta}}$

avec $\Delta = 4B_o^2 - \dfrac{4\alpha v \omega_R}{2\pi} + \alpha^2 v^2 - 4\alpha v B_o$

Ce qui conduit à :

$$I(\omega)_R = \frac{B_o \hbar}{kT} \mu^2_{0v} \left[ \frac{2B_o - \alpha v - \sqrt{\Delta}}{2\alpha v \sqrt{\Delta}} \right] \exp -\left[ \frac{2\pi B_o \hbar (2B_o - 3\alpha v - \sqrt{\Delta})(2B_o - \alpha v - \sqrt{\Delta})}{4\alpha^2 v^2 kT} \right]$$

en remplaçant dans $\Delta$, $\omega_R$ par $\omega$

Pour la transition $J+1 \rightarrow J$

$$\omega_P(J) = -2\pi B_v J(J+1) + 2\pi B_o (J+1)(J+2)$$

$$I(\omega)_P = \frac{2\pi B_o \hbar}{kT} \mu^2_{0v} \int (J+1) \exp\left[ -\frac{2\pi B_o \hbar}{kT} (J+1)(J+2) \right] \delta\left(\omega - \omega_P(J)\right) \frac{dJ}{d\omega_P} d\omega_P$$

et on peut exprimer J en fonction de $\omega_P$

$$\alpha v\, J^2 + J(2B_o + \alpha v) + 2B_o - \frac{\omega_P}{2\pi} = 0$$

donc $$J = \frac{-2B_o - \alpha v + \sqrt{\Delta'}}{2\alpha v} \qquad \text{et} \quad dJ = \frac{d\omega_P}{2\pi\sqrt{\Delta'}}$$

avec $$\Delta' = 4B_o^2 + \frac{4\alpha v\, \omega_P}{2\pi} + \alpha^2 v^2 - 4\alpha v B_o$$

Ce qui conduit à :

$$I(\omega)_P = \frac{B_o \hbar}{kT}\, \mu_{0v}^2 \left[\frac{-2B_o + \alpha v + \sqrt{\Delta'}}{2\alpha v \sqrt{\Delta'}}\right] \exp -\left[\frac{2\pi B_o \hbar (-2B_o + \alpha v + \sqrt{\Delta})(-2B_o + 3\alpha v + \sqrt{\Delta'})}{4\alpha^2 v^2 kT}\right]$$

En remplaçant dans $\Delta'$, $\omega_P$ par $\omega$.
On peut alors faire le rapport de $\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P}$ pour des fréquences symétriques par rapport à $\omega_{0v}$.
Alors :

$$\frac{I(\omega)_R}{I(\omega)_P} = \frac{(2B_o - \alpha v - \sqrt{\Delta})\sqrt{\Delta'}}{(-2B_o + \alpha v + \sqrt{\Delta'})\sqrt{\Delta}} \exp\left[\left(-\frac{B_o h}{4\alpha^2 v^2 kT}\right)\left(4B_o(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta}) - 4\alpha v(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta}) - (\Delta' - \Delta)\right)\right.$$

Expression qui tend bien vers $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$ si $\alpha$ tend vers zéro.

BIBLIOGRAPHIE


1 - G. HERZBERG, "Molecular Structure"
I - Spectra of diatomic molécules D. Van Nostrand PRINCETON, 1950.

2 - R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, 570

3 - R. G. GORDON, Advances in Magnetic Resonance, 1968, 3, 1

4 - S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., 1970, 52, 439

5 - S. BRATOS et E. MARECHAL, Phys. Rev., 1971, A4, 1078

6 - Y. GUISSANI et J. C. LEICKNAM, Canad. J. Phys. (sous presse), 1973

7 - H. MORAWITZ et K. B. EISENTHAL, J. Chem. Phys., 1971, 55, 887

8 - A. LAUBEREAU, D. VON DER LINDE et W. KAISER, Phys. Rev. Letters, 1972, 28, 1162

9 - R. KUBO, "Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems" Oliver and Boyd EDIMBURG, 1962.

10 - P. V. HUONG et J. LASCOMBE, C. R. Acad. Sci., Paris, 1965, 260, 6572

11 - A. D. BUCKINGHAM, Trans. Farad. Soc., 1960, 56, 753

12 - J. CORSET, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 1385

13 - J. C. CORNUT et P. V. HUONG, Applied Spectry, 1973, 27, 55

14 - J. J. MARTIN, R. CAVAGNAT, G. DALEAU et J. DEVAURE, Analusis, 1973

15 - J. C. CORNUT et G. DALEAU, Analusis, 1973

16 - P. B. CALOINE, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1972

17 - M. O. BULANIN et N. D. ORLOVA, Opt. and Spectry, 1958, 4, 569

18 - J. LASCOMBE, P. V. HUONG et M. L. JOSIEN, Bull. Soc. Chim., 1959, 194, 1175

19 - P. V. HUONG, J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, Adv. in Mol. Spectry, p. 914 Pergamon Press OXFORD, 1962

20 - M. O. BULANIN et N. D. ORLOVA, Opt. and Spectry, 1963, 15, 112

21 - M. O. BULANIN, N. D. ORLOVA et D. N. SHCHEPKIN, Opt. and Spectry, 1965, 19, 406

22 - D. N. SHCHEPKIN, Opt. and Spectry, 1965, 19, 395

23 - D. ROBERT et L. GALATRY, Chem. Phys. Letters, 1968, 1, 526

24 - L. GALATRY, D. ROBERT, P. V. HUONG, J. LASCOMBE et M. PERROT, Spectrochim. Acta, 1969, 25A, 1693

25 - J. DEVAURE, J. J. MARTIN, M. PERROT, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 2283

26 - P. DATTA et G. BARROW, J. Chem. Phys., 1967, 43, 2137

27 - M. PERROT, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1971, 68, 614

28 - G. BIRNBAUM et W. HO, Chem. Phys. Letters, 1970, 5, 334

29 - G. BARROW et P. DATTA, J. Phys. Chem., 1968, 72, 2259

30 - M. PERROT et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys., 1973, 70, 5

31 - A. V. IOHANSON et E. B. BROUN, Opt. and Spectry, 1966, 20, 21

32 - N. I. AFANASIEVA, M. O. BULANIN et N. D. ORLOVA, Opt. and Spectry, 1971 30, 362

33 - Y. GUISSANI, S. BRATOS et J. C. LEICKNAM, C. R. Acad. Sci. Paris 1969, 269, 137

34 - P. V. HUONG, M. COUZI et M. PERROT, Chem. Phys. Letters, 1970, 7, 189

35 - H. SHIMIZU, J. Chem. Phys., 1965, 43, 2453

36 - R. COULON et B. VODAR, Nuovo Cimento (suppl. 2X), 1955, p. 670

37 - A. D. MAY, J. C. STRYLAND et G. VARGHESE, Canad. J. Phys., 1970, 48, 2331

38 - V. ALEKSEEV et I. SOBEL'MAN, I. E. E. E. J. Quant. elec., 1968, 4, 654

39 - J. P. PERCHARD, W. F. MURPHY et H. J. BERNSTEIN, Mol. Phys., 1972, 23, 499 à 545

40 - S. S. PENNER, Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities, p. 209, Pergamon Press LONDON 1959

41 - M. COUZI et P. V. HUONG, Spectrochim. Acta, 1970, 26A, 49

42 - H. J. BERNSTEIN et J. P. PERCHARD, Communication Personnelle.

43 - M. PERROT, G. C. TURRELL et P. V. HUONG, J. Mol. Spectry, 1970, 34, 47

44 - T. FUJIYAMA et B. CRAWFORD, Jr, J. Phys. Chem., 1969, 73, 4040

45 - R. L. FULTON, J. Chem. Phys., 1971, 55, 1390

46 - C. H. WANG et P. A. FLEURY, J. Chem. Phys., 1970, 53, 2243

47 - A. V. RAKOV, Proc. of the P. N. LEBEDEV Inst., 1965, 27, 111

48 - J. E. WOLLRAB Rotational spectra and molecular structure p. 44, Academic Press NEW YORK 1967.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION ..... 1

PREMIER CHAPITRE - RAPPELS THEORIQUES CONCERNANT LES PROFILS INFRAROUGE ET RAMAN D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE EN SOLUTION ..... 3

I. 1 - Spectre d'absorption infrarouge de vibration-rotation ..... 5

I. 2 - Spectre de diffusion Raman ..... 7

I. 3 - Conséquences de cette théorie. Séparation expérimentale des contributions vibrationnelles et orientationnelles ..... 11

DEUXIEME CHAPITRE - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ..... 15

II. 1 - Intérêt des solutions de HCl pour tester les résultats théoriques ..... 17

II. 2 - Les produits utilisés ..... 17

II. 3 - Description des cuves et préparation des solutions .. 18

II. 4 - Caractéristiques des spectromètres ..... 22

II. 5 - Choix des concentrations ..... 23

II. 6 - Résultats ..... 25

TROISIEME CHAPITRE - MISE EN EVIDENCE DES EFFETS DES FLUCTUATIONS ORIENTATIONNELLES ET VIBRATIONNELLES SUR LES SPECTRES DU CHLORURE D'HYDROGENE EN SOLUTION. ACCORD QUALITATIF AVEC LA THEORIE DE BRATOS ..... 27

III. 1 - Influence des fluctuations orientationnelles..... 29

III. 2 - Influence des fluctuations vibrationnelles..... 35

III. 3 - Evaluation des temps de corrélation orientationnels en solution..... 44

QUATRIEME CHAPITRE - INFLUENCE DE L'INTERACTION VIBRATION-ROTATION ET DES MOMENTS INDUITS SUR LES SPECTRES DU CHLORURE D'HYDROGENE EN SOLUTION..... 49

IV. 1 - Influence de l'interaction vibration-rotation dans les solvants peu perturbateurs..... 51

IV. 2 - Effet de l'interaction vibration-rotation de type N et des moments induits dans les solvants perturbateurs..... 60

IV. 3 - Remarques concernant l'origine du profil isotrope Raman..... 63

CINQUIEME CHAPITRE - ANALYSE DES PROFILS INFRAROUGE ET RAMAN DU CHLORURE D'HYDROGENE A L'ETAT LIQUIDE PUR ET EN SOLUTION DANS LE CHLORURE DE DEUTERIUM..... 67

V. 1 - Effet coopératif et effet d'indice sur les profils spectraux du liquide pur..... 69

V. 2 - Analyse des fluctuations orientationnelles et vibrationnelles du chlorure d'hydrogène en solution isotopique..... 69

CONCLUSION..... 75

APPENDICE - THEORIE DU PROFIL ROTATIONNEL INFRAROUGE D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE DANS L'HYPOTHESE D'UNE MODULATION LENTE DES NIVEAUX DE ROTATION..... 77

I - Calcul de l'expression du coefficient d'absorption moléculaire..... 78

II - Calcul de l'intensité des raies R et P en l'absence d'interaction vibration-rotation..... 80

III - Relations entre le spectre de rotation pure et le spectre de vibration-rotation..... 83

IV - Analyse du rapport de l'intensité des ailes P et R.... 85

BIBLIOGRAPHIE..... 89

Vu et approuvé

Bordeaux, le 5 novembre 1973

Le Président

de l'Université de BORDEAUX I

J. M. AUBY